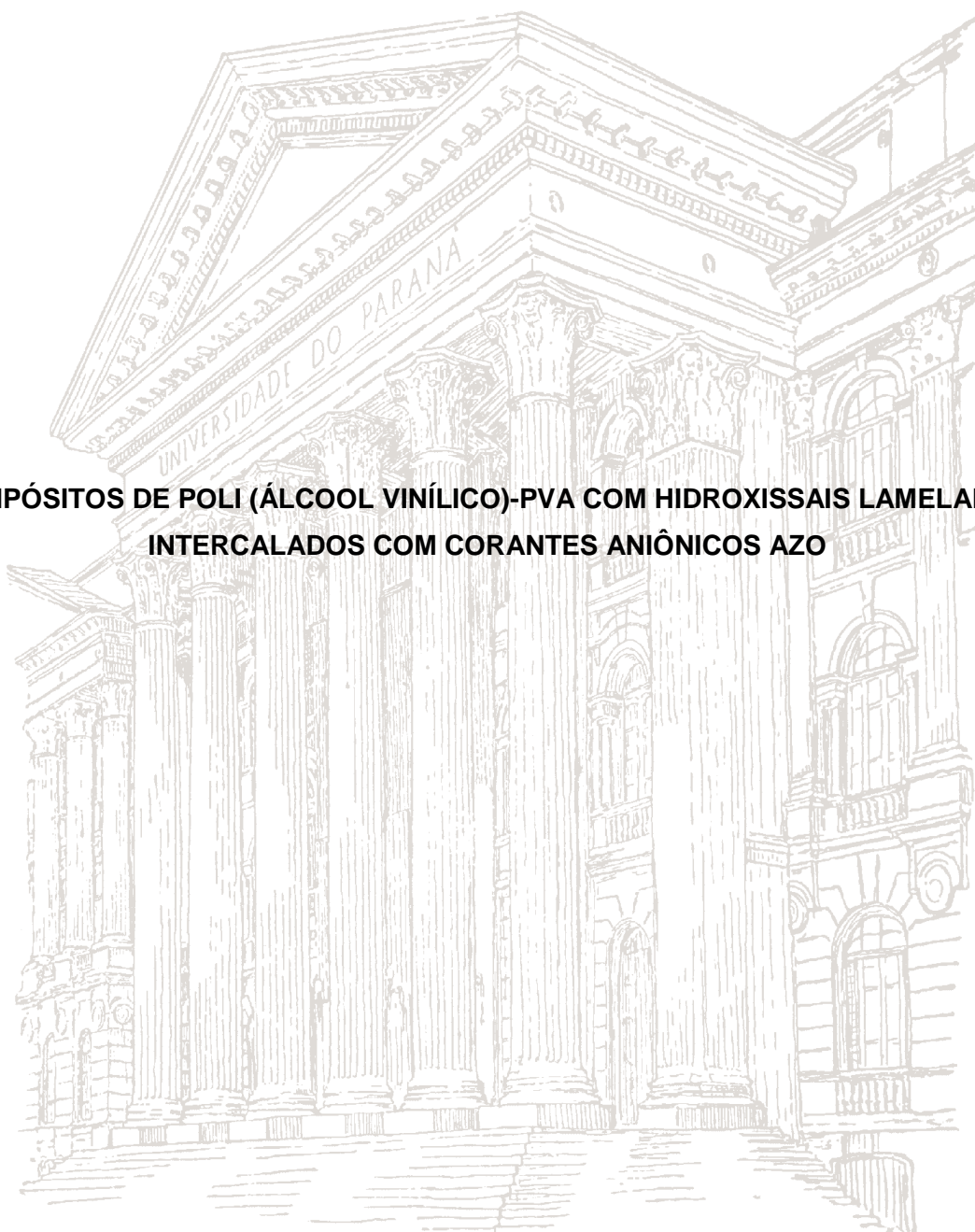


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARLON LUIZ NEVES DA SILVA

**COMPÓSITOS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)-PVA COM HIDROXISSAIS LAMELARES,
INTERCALADOS COM CORANTES ANIÔNICOS AZO**



CURITIBA

2012

MARLON LUIZ NEVES DA SILVA

**COMPÓSITOS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)-PVA COM HIDROXISSAIS LAMELARES,
INTERCALADOS COM CORANTES ANIÔNICOS AZO**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych
Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Marangoni

CURITIBA

2012

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Fernando Wypych pela orientação, horas de paciência, puxões de orelha e auxílio até nas coisas mais simples, me fazendo crescer pessoalmente e profissionalmente, sem o qual este trabalho não se realizaria.

Ao Professor Dr. Rafael Marangoni pela co-orientação, correções e explicações sobre os variados temas abordados neste trabalho, sendo de grande importância para a realização do mesmo.

Aos Professores Dr. Antônio Salvio Mangrich e Dr^a. Marilda Munaro por terem aceitado compor a banca de qualificação, dando sugestões de grande importância para a melhoria deste trabalho.

Aos Professores Dr. Emerson Marcelo Giroto e novamente a Dr^a. Marilda Munaro por terem aceitado compor a banca de defesa do mestrado.

Aos colegas de laboratório, mais que isso, irmãos do dia-a-dia Ana e Aline, Chan, Eduardo, Fábio, Ketlin, Natália, Raphael, Roger, Silvia, Zatta e Zimmermann, pelo apoio em todas as horas, risadas e momentos de alegria e tristeza, e também por todas as dicas, correções, análises, onde cada um sabe da sua grande importância para mim.

Aos colegas de moradia Chiquito, Diogo, Gabriel e Alan.

Aos amigos de Laranjeiras do Sul, Fabi e Zeca, Keila e Neco, Priscila e Luquini, Vivian e Ariel, Lidiane, Tati, Vanessa, Pati, Evaldo, Débora, Jeci, Pisite, Tere,

Ao pessoal da FAI Faculdades.

A todos que contribuíram de alguma forma com esta caminhada.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A UFPR pela estrutura física.

A minha família, meu porto seguro, sem a qual eu não seria ninguém.

A minha namorada Jeciane.

E a Deus, todos os dias pelas oportunidades e conquistas na minha vida,
iluminando meus caminhos.

Muito Obrigado.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as interações dos hidroxissais lamelares (HSL) de zinco, com corantes aniônicos azo. Os compostos de intercalação foram obtidos a partir do método de co-precipitação a pH próximo da neutralidade. Após as sínteses e caracterizações, os materiais resultantes foram aplicados como agentes de reforço no PVA (poli (álcool vinílico)). Foram obtidos filmes homogêneos, transparentes e coloridos pelo método de “casting” úmido, os quais após secagem foram acondicionados em um dessecador a 43% e a 65% de umidade. Os corantes utilizados neste trabalho foram os sais de sódio do alaranjado II (All), alaranjado de metila (AM), tropaeolina 0 (TR0) e tropaeolina 00 (TR00). Os compostos de intercalação foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TGA/DTA), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os compósitos foram caracterizados pela técnica de difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e quanto as suas propriedades mecânicas, onde o módulo de Young, alongamento e tensão máxima foram obtidos. A intercalação do corante aniônico ocorreu formando uma dupla camada interdigitalizada, apresentando distâncias basais de 21,78 Å, 31,41 Å, 22,49 Å e 23,82 Å para a TR0, TR00, All e AM, respectivamente. Para confirmar as reações de intercalação, os espectros vibracionais na região do infravermelho em todos os compostos HSL/corantes apresentaram um perfil dominado por picos de vibração característicos dos corantes utilizados. Devido as diferenças de polaridade dos corantes intercalados, os compostos intercalados com TR0 e All foram delaminados/esfoliados na matriz do PVA, enquanto que os compostos intercalados com TR00 e AM tiveram suas estruturas preservadas após dispersão no PVA. Os compósitos que apresentaram melhores resultados nos ensaios de tração foram o PVA:HSL/All com 4% de carga à 43% de umidade e PVA:HSL/TR00 com 4% de carga a 65% com ganhos expressivos em relação ao PVA puro, nas mesmas condições experimentais. Notou-se que o teor de água é um fator determinante nos resultados das propriedades mecânicas, onde esta atua como plastificante, podendo até anular os efeitos das cargas inorgânicas.

Palavras chave: Alaranjado de Metila, Alaranjado II, Tropaeolina 0, Tropaeolina 00, compostos de intercalação, filmes poliméricos.

ABSTRACT

In this work, the interactions between zinc layered hydroxide salts (LHS) and anionic azo dyes were studied. Intercalation compounds were obtained by the method of co-precipitation at pH around neutrality. After synthesis and characterizations, the resulting materials were used as fillers in PVA (poly vinyl alcohol). Homogeneous, transparent and colorful films were obtained by the humid casting method, which after drying were stored in a desiccator at 43% and 65% humidity. The dyes used in this work were the sodium salts of orange II (OII), methyl orange (MO), tropaeolin 0 (TR0) and tropaeolin 00 (TR00). The intercalation compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TGA/DTA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and in relation to their mechanical properties, where Young's modulus, elongation and ultimate tensile were obtained. Intercalation of anionic dye occurs forming an interdigitated double layers arrangement, presenting basal distances of 21.78 Å, 31.41 Å, 22.49 Å, and 23.82 Å for TR0, TR00, OII and MO, respectively. To confirm these intercalation reactions, the vibrational spectra in the infrared region in all LHS/dyes compounds showed a profile dominated by vibration peaks characteristic of the dyes. Due to different polarities of the intercalated dyes, the intercalation compounds with TR0 and OII were delaminated/exfoliated in the PVA matrix while TR00 and MO have the structures preserved after dispersion in the PVA. The composites that showed better results in tensile tests were PVA:LHS/OII with 4% of charge and at 43% of humidity and PVA:LHS/TR00 with 4% of charge and 65% of humidity with expressive gains in relation to pure PVA, under the same experimental conditions. It was observed that the water content is a determining factor in the results of mechanical properties, where acts as a plasticizer, and may even cancel the effects of the inorganic fillers.

Keywords: Methyl Orange, Orange II, Tropaeolin 0, Tropaeolin 00, intercalation compounds, polymeric films.

LISTA DE ABREVIATURAS

AII	Alaranjado II
AM	Alaranjado de Metila
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HSL	Hidroxissal lamelar
HSL/AII	HSL intercalado com o corante Alaranjado II
HSL/AM	HSL intercalado com o corante Alaranjado de metila
HSL/corante	HSL intercalado com algum dos corantes
HSL/TR0	HSL intercalado com corante Tropaeolina 0
HSL/TR00	HSL intercalado com corante Tropaeolina 00
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVA	Poli (álcool vinílico)
TGA/DTA	Análise termogravimétrica e termo-diferencial
TR0	Tropaeolina 0
TR00	Tropaeolina 00
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA HIDROTALCITA [29].	4
FIGURA 2 - ESTRUTURA DA BRUCITA: VISÃO LATERAL (A), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	5
FIGURA 3 - ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO E MOLÉCULAS DE ÁGUA FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	6
FIGURA 4 - ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (A) E HIDROXINITRATO DE COBRE (B): VISÃO LATERAL (A) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.	7
FIGURA 5 - EXEMPLO DE UMA ESTRUTURA QUÍMICA CARACTERÍSTICA DE UM GRUPO CROMÓFORO DE UM AZOCORANTE.[57]	10
FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) PRODUZIDO PELA HIDRÓLISE ALCALINA DE POLI(ACETATO DE VINILA) [60].	11
FIGURA 7 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PVA.	11
FIGURA 8 - ESTRUTURA DOS ANIONS DOS CORANTES AZO UTILIZADOS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO.....	13
FIGURA 9 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (A) E APÓS INTERCALAÇÃO NO HIDROXISSL LAMELAR DE ZINCO (B).	19
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION DA TROPAEOLINA 0, ENTRE AS LAMELAS DO HSL DE ZINCO. OS HIDROGÊNIOS FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.	20
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION DA TROPAEOLINA 00, ENTRE AS LAMELAS DO HSL DE ZINCO. OS HIDROGÊNIOS FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.	21
FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (A) E HSLs INTERCALADOS COM OS ÂNIONS DOS CORANTES (B).	23
FIGURA 13 - ESPECTROS DE XPS DOS HSLs INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS.	25
FIGURA 14 - ESPECTRO DE EDS DO COMPOSTO HSL/TR0 (A) E HSL/TR00 (B).	26

FIGURA 15 - CURVAS DE TGA/DTA PARA OS HSLS INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS..... 27

FIGURA 16 - FILMES DE PVA COM HSL/TR0 NAS SEGUINTE PROPORÇÕES:A) 0% (PVA) B) 0.5%, C) 1.0%, D) 2.0% E E) 4.0%. 29

FIGURA 17 - FILMES DE PVA COM HSL/TR00 NAS SEGUINTE PROPORÇÕES:A) 0% (PVA) B) 0.5%, C) 1.0%, D) 2.0% E E) 4.0%. 30

FIGURA 18 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PVA COM OS HIDROXISSAIS LAMELARES DE ZINCO, INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS. PVA PURO (A) E PVA-X%-HSL/CORANTE (0.5% (B); 1% (C); 2% (D) E 4% (E)). A= PVA-X%-HSL/AlI; B= PVA-X%-HSL/AM; * = PORTA-AMOSTRA DE AL. 31

FIGURA 19 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO FILME DE PVA PURO. A- AUMENTO DE 10.000X; B- AUMENTO DE 20.000X..... 33

FIGURA 20 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO COMPÓSITO PVA:HSL/TR00. A- PVA:HSL/TR00 COM 0.5% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (B - 20.000X), C- PVA:HSL/TR00 COM 4.0% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (D- 20.000X).....33

FIGURA 21 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO COMPÓSITO PVA:HSL/TR00. A- PVA:HSL/TR0 COM 0.5% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (B- 20.000X), C) PVA:HSL/TR0 COM 4.0% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X.....34

FIGURA 22 - CURVAS DE DSC (AQUECIMENTO = A, ESFRIAMENTO = B) DOS COMPÓSITOS PVA UTILIZANDO COMO CARGA OS HSLS INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS (A,B = HSL-TR0). a= PVA PURO E COMPÓSITOS CONTENDO: b= 0,5%; c= 1%; d= 2%; e= 4% DE CARGA EM RELAÇÃO À MASSA DO PVA..... 35

FIGURA 23 - CURVAS DE DSC (AQUECIMENTO = C; ESFRIAMENTO = D) DOS COMPÓSITOS PVA UTILIZANDO COMO CARGA OS HSLS INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS (C,D = HSL-TR00). a= PVA PURO E COMPÓSITOS CONTENDO: b= 0,5%; c= 1%; d= 2%; e= 4% DE CARGA EM RELAÇÃO À MASSA DO PVA. 36

FIGURA 24 - MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B) E ALONGAMENTO (C) DOS FILMES DE PVA COM OS PIGMENTOS LARANJA. ALARANJADO II (AlI) E ALARANJADO DE METILA (AM)..... 39

FIGURA 25 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (A) E APÓS INTERCALAÇÃO NO HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO (B). SENDO ALARANJADO II (A) E ALARANJADO DE METILA (B). 42

FIGURA 26 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION ALARANJADO II, ENTRE AS LAMELAS DO HSL DE ZINCO. OS HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO. 43

FIGURA 27 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION ALARANJADO DE METILA, ENTRE AS LAMELAS DO HSL DE ZINCO. OS HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO. 44

FIGURA 28 - ESPECTROS DE FTIR DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (A) E HSLS INTERCALADOS COM OS ÂNIONS DOS CORANTES (B). SENDO ALARANJADO II (A) E ALARANJADO DE METILA (B)..... 45

FIGURA 29 - CURVAS DE TGA/DTA PARA OS HSLS INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS ALARANJADO II (AII) E ALARANJADO DE METILA (AM)..... 47

FIGURA 30 - ESPECTROS DE XPS DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO HLS/CORANTE. SENDO ALARANJADO II (A) E ALARANJADO DE METILA (B). 48

FIGURA 31 - ESPECTRO DE EDS DO COMPOSTO HSL/AII EM A- E HSL/AM EM B-. 49

FIGURA 32 - FILMES DE PVA COM HSL/AM NAS SEGUINTE PROPORÇÕES:A) 0% (PVA) B) 0.5%, C) 1.0%, D) 2.0% E E) 4.0%. 50

FIGURA 33 - FILMES DE PVA COM HSL/AII NAS SEGUINTE PROPORÇÕES:A) 0% (PVA) B) 0.5%, C) 1.0%, D) 2.0% E E) 4.0%. 501

FIGURA 34 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PVA COM OS HIDROXISSAIS LAMELARES DE ZINCO, INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS. PVA PURO (A) E PVA-X%-HSL/CORANTE (0.5% (B); 1% (C); 2% (D) E 4% (E)). A= PVA-X%-HSL/AII; B= PVA-X%-HSL/AM; C= EXPANSÃO DE B NA REGIÃO DE 3 A 10°(2 θ) ; * = PORTA-AMOSTRA DE AL..... 52

FIGURA 35 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO COMPÓSITO PVA:HSL/AII. A- PVA:HSL/AII COM 0.5% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (B- 20.000X), C- PVA:HSL/AII COM 4.0% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (D- 20.000X).....52

FIGURA 36 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO COMPÓSITO PVA:HSL/AM. A- PVA:HSL/AM COM 0.5% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (B- 20.000X), C- PVA:HSL/AM COM 4.0% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (D- 20.000X).52

FIGURA 37 - MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B) E ALONGAMENTO (C) DOS FILMES DE PVA COM OS PIGMENTOS LARANJA. ALARANJADO II (AII) E ALARANJADO DE METILA (AM), COM UMIDADES DE 43 E 65% RESPECTIVAMENTE. 57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MASSAS DE PVA E DA CARGA HSL/CORANTE USADAS NAS CONFEÇÕES DOS FILMES (RELAÇÃO % M/M).....	15
TABELA 2 - DADOS DE FUSÃO DOS FILMES OBTIDOS POR DSC.....	37
TABELA 3 - DADOS DE CRISTALIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS POR DSC.....	1537
TABELA 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DOS COMPÓSITOS DE PVA COM OS PIGMENTOS TROPAEOLINA 0 (HSL/TR0) E TROPAEOLINA 00 (HSL/TR00).	39
TABELA 5 - VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM RELAÇÃO AO PVA PURO.	40
TABELA 6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DOS COMPÓSITOS DE PVA COM OS PIGMENTOS ALARANJADO II (AII) E ALARANJADO DE METILA (AM), COM UMIDADES DE 43 E 65% RESPECTIVAMENTE.....	55
TABELA 7 - VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM RELAÇÃO AO PVA PURO, AMOSTRAS COM UMIDADE DE 43 E 65% (AII E AM).....	56

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	2
1.2 – MATERIAIS LAMELARES	3
1.3– CORANTES E MEIO AMBIENTE.....	9
1.4 - POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA)	10
2– OBJETIVOS	12
2.1 - OBJETIVO GERAL	12
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	12
3.1 – LISTA DE REAGENTES	13
3.2 – CORANTES AZO UTILIZADOS NOS PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO	13
3.3 - OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO	14
3.4 – OBTENÇÃO DOS FILMES DE PVA.....	15
4 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO	16
4.1 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	16
4.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	16
4.3 – ANÁLISE TÉRMICA.....	16
4.4 – ESPECTROSCOPIA FOTOELÉTRÔNICA DE RAIOS X	16
4.5 – ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO	17
4.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	17
4.7 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	18
4.8 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	18
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
5.1 HIDROXISSAIS LAMELARES INTERCALADOS COM TROPAEOLINA 0 E TROPAEOLINA 00	18
5.1.1 Difractometria de raios X.....	18
5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	22
5.1.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	24
5.1.4 Espectroscopia de energia dispersiva	25
5.1.5 Análise térmica.....	27
5.1.6 Caracterização dos filmes de PVA com HSL/corantes (TR0/TR00).....	29
5.1.7 Difractometria de raios X.....	30
5.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
5.1.9 Calorimetria Exploratória Diferencial	34
5.1.10 Propriedades Mecânicas	38
5.1.11 Resultados Parciais.....	40
5.2 HIDROXISSAIS LAMELARES INTERCALADOS COM ALARANJADO II (AII) E ALARANJADO DE METILA (AM).....	41
5.2.1 Difractometria de raios X.....	41
5.2.3 Análise térmica.....	45
5.2.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	48
5.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva	49
5.2.6 Caracterização dos filmes de PVA com HSL/corantes (AII,AM)	50
5.2.7 Difractogramas de raios X.....	51
5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	53
5.2.8 Propriedades Mecânicas	55
5.2.9 Resultados Parciais.....	58
6- CONCLUSÕES	59
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60

8 – REFERÊNCIAS	60
ANEXOS	70

1 – INTRODUÇÃO

No início da década de 90, o grupo de pesquisas da Toyota do Japão, desenvolveu os primeiros nanocompósitos poliméricos com argilominerais [1-3], desde então os argilominerais passaram a ser os principais agentes de reforço utilizados. Mais recentemente percebeu-se que os materiais lamelares sintéticos são candidatos ideais para substituir os argilominerais como agentes de reforço, devido as suas características. Pode ser citado dentre elas, processo de síntese em etapa única, utilização de metais não tóxicos e que aparecem em abundância na natureza, obtenção de cristais com tamanho e morfologia controláveis, elevada área superficial, possibilidade de serem esfoliados ou delaminados em solução quando no polímero fundido, de serem modificados quimicamente alterando suas características químicas superficiais, e amplo controle da densidade de cargas das lamelas, entre outros.

A possibilidade de intercalação de corantes, entre as lamelas de materiais lamelares gera materiais coloridos que relembram o pigmento azul Maya (Maya Blue) [4], que foi originalmente utilizado pela civilização pré-colombiana Maya no México, a mais de 1200 anos atrás, e surpreendentemente tem mantido sua coloração muito bem conservada após esses séculos, mesmo sendo exposto a agressões das condições ambientais locais. Recentemente descobriu-se que o azul Maya era obtido através da moagem das folhas de uma planta (*Indigofera suffruticosa*), com um argilomineral poroso, a paligorsquita, o que gerava um material compósito muito estável, onde as moléculas do índigo eram alocadas nos canais de dimensões nanométricas da estrutura do argilomineral.

Para tentar imitar o pigmento azul Maya, este trabalho vem com a proposta de preparar hidroxissais lamelares (HSLs) intercalados com corantes aniônicos azo laranja (alaranjado de metila, alaranjado II, tropaeolina 0 e tropaeolina 00). Os pigmentos obtidos serão dispersos em poli (álcool vinílico) (PVA), produzindo filmes compósitos coloridos objetivando uma melhora em suas propriedades mecânicas além de outras propriedades desejáveis como transparência, atribuição de cor, melhoras das propriedades ópticas, térmicas, etc. O PVA foi a matriz escolhida por ser solúvel em água, formar filmes transparentes com facilidade, não

ter cheiro nem sabor, ser atóxico, o que é ambientalmente favorável, possuir moléculas polihidroxiladas o que irá permitir uma boa interação com a estrutura hidroxilada dos HSLs, além de suas variadas aplicações industriais.

1.1 - COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Os materiais sempre tiveram grande importância na vida dos seres humanos, tanto que as diferentes eras do início das civilizações foram definidas de acordo com o tipo de material com o qual elas tinham contato e domínio: idade da pedra, idade do bronze, idade do ferro etc. A utilização desses materiais possibilitou além de proteção, vestimenta, alimentação, ascendência sobre outras espécies e também sua sobrevivência. Em nosso dia a dia, a utilização de diferentes materiais é tão comum que passa despercebida [5]. Muitas das nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades, que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Para tanto, a fabricação de novos materiais funcionais, com tamanho e forma controlada é de grande interesse científico e tecnológico, devido à sua ampla utilização comercial [6]. Diante disto, surgem os chamados materiais compósitos e nanocompósitos.

De maneira geral, considera-se compósito todo material formado pela união de dois ou mais constituintes diferentes, oferecendo propriedades que não são possíveis de se obter somente com os componentes puros. A grande maioria dos materiais compósitos é composta por apenas duas fases: uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma junção das propriedades das fases constituintes, das suas proporções relativas, da geometria de suas fases, além do efeito sinérgico existente entre as fases [7].

Nanocompósitos são materiais formados pela junção de dois ou vários componentes, sendo que a fase dispersa possui pelo menos uma das dimensões na ordem de nanômetros (normamente menos que 100 nm). Estas dimensões melhoram a interação entre a partícula e o meio, melhorando muito algumas

propriedades do material nanocompósito em relação aos componentes isoladamente. Estes materiais podem apresentar várias naturezas como: orgânica/orgânica, orgânica/inorgânica e também inorgânica/inorgânica, no caso dos nanocompósitos poliméricos a intercalação consiste no tipo orgânico/inorgânico [8-10]. Esta incorporação de compostos inorgânicos dá origem a materiais com melhores propriedades ópticas [11], magnéticas [12], térmicas [13], além de outras. São três os tipos principais de compósitos poliméricos com materiais lamelares: microcompósitos com fases separadas, nanocompósitos esfoliados e nanocompósitos intercalados [8,14].

1.2 – MATERIAIS LAMELARES

Os compostos lamelares pertencem a uma classe especial de materiais, e devem seu nome às unidades estruturais que os compõem, sendo que estas lamelas normalmente possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e se empilham na direção “c”, ou seja, ao longo de sua direção basal. As lamelas empilhadas se mantêm ligadas umas nas outras através de interações fracas, de dois tipos: força de van der Waals quando as lamelas são neutras, e forças eletrostáticas para o caso de lamelas carregadas [15]. As estruturas deste tipo são utilizadas em reações de intercalação, porque os espaços entre as lamelas, também denominado lacuna de van der Waals, podem alocar espécies químicas (cátions, ânions, átomos, moléculas neutras e até macromoléculas) e mesmo assim manter a sua integridade estrutural após a reação, ocorrendo à expansão ou contração da estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) [16,17].

Com base na natureza elétrica das lamelas, os compostos lamelares podem ser divididos e classificados em três classes distintas: (a) os que possuem lamelas carregadas negativamente, (b) lamelas neutras e (c) as carregadas positivamente. No primeiro caso, o composto é passível de ocorrer reações de troca catiônica, como por exemplo, os calcogenetos de metais de transição e alguns argilominerais [15,18-20]. Como exemplo de compostos que possuem

lamelas neutras, tem-se a grafita e os hidróxidos simples lamelares [16,21-23]. Por sua vez, os que possuem lamelas carregadas positivamente, recebem ânions em seu espaço interlamelar, sendo exemplos típicos os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs) [24-27]

Dentro do grupo de compostos com lamelas carregadas positivamente, ou trocadores aniônicos, os hidróxidos duplos lamelares são os mais conhecidos e estudados, eles foram os primeiros a serem investigados como substituintes naturais dos argilominerais trocadores catiônicos, como agentes de reforço em polímeros [28-32]. Existem diversos trabalhos que detalham a síntese, caracterização de propriedades físico-químicas e modificação química superficial dessa classe de materiais. Devido à grande possibilidade de modificação/intercalação dos HDLs, estes vêm sendo aplicados recentemente como agentes de reforço em polímeros, armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico [33]. A Figura 1 mostra de forma esquemática, a nomenclatura utilizada para descrever as partes de uma estrutura de um hidróxido duplo lamelar genérico (Ex.: hidrotalcita).

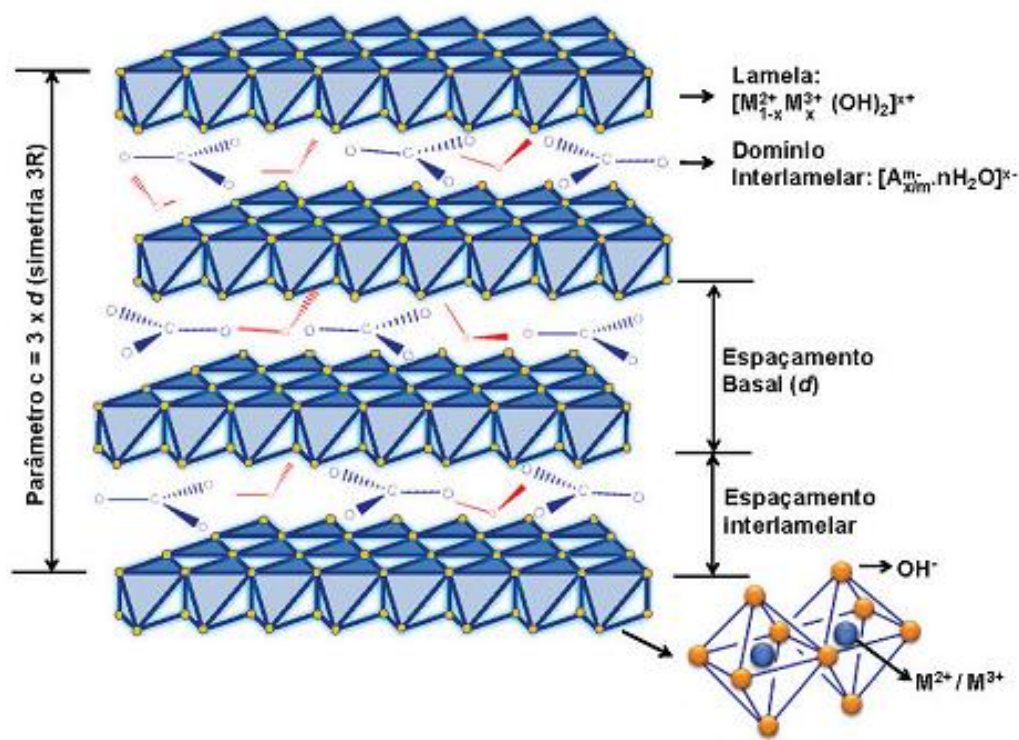


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA HIDROTALCITA [33].

Também são compostos que apresentam lamelas carregadas positivamente os hidroxissais lamelares. Sobre eles, recentemente uma série de trabalhos têm sido publicados, relacionados com a síntese, caracterização e potenciais aplicações [34]. Recentemente foram descritas aplicações como a imobilização de ânions com função de proteção solar, além da obtenção de materiais multifuncionais, a partir da dispersão em polímeros [35,36].

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares e dos hidroxissais lamelares são consideradas como derivadas do hidróxido de magnésio, conhecido como Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), a qual pertence a um grupo de hidróxidos simples, comum para os hidróxidos de cálcio, manganês (II), ferro (II), cobalto (II) e níquel (II) [23,37]

A estrutura da Brucita consiste de lamelas formadas de octaedros levemente distorcidos cujo centro é ocupado por cátions Mg^{2+} , coordenados por seis grupamentos hidroxila situados nos vértices. Cada hidroxila é coordenada a três cátions magnésio, gerando uma estrutura chamada de tri-octaédrica, onde todos os sítios octaédricos estão ocupados. O resultado deste arranjo são lamelas eletricamente neutras (Figura 2), visto que a carga 2+ do cátion magnésio é dividida por seis ligações com hidroxilas, resultando em $1/3+$; já a carga 1- das hidroxilas é dividida entre três ligações com magnésio resultando em $1/3-$, com isso as cargas cancelam-se.

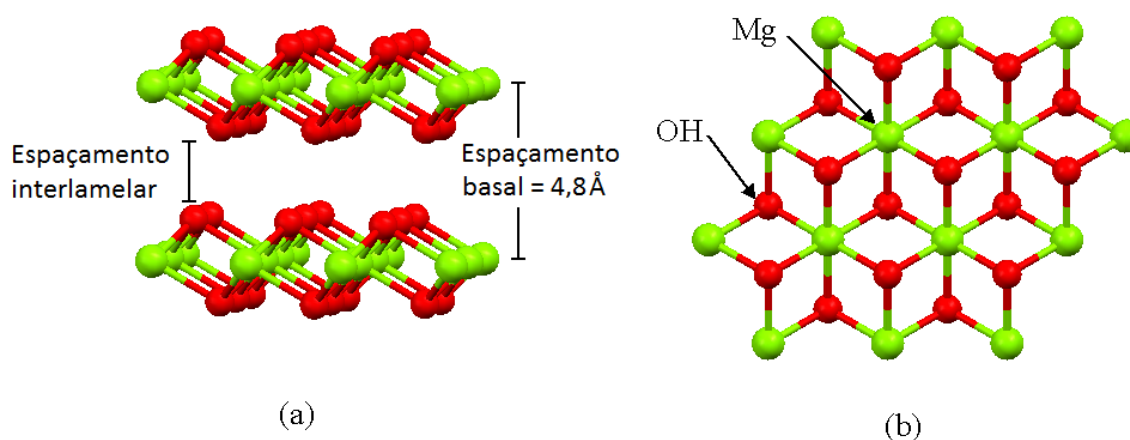


FIGURA 2 - ESTRUTURA DA BRUCITA: VISÃO LATERAL (A), VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Os cálculos de balanceamento de cargas para essas estruturas são baseados no princípio de valências eletrostáticas de Pauling (segunda regra de Pauling) que postula que em uma estrutura coordenada estável, a carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força das ligações eletrostáticas de valência de cada cátion presente nos centros dos poliedros que compõem a estrutura [36-38].

Nos HDLs, parte dos cátions magnésio coordenados octaédricamente à íons hidroxila na estrutura da Brucita, são substituídos isomorficamente por cátions trivalentes, gerando um excesso de carga das lamelas, que é compensada pela intercalação de ânions normalmente hidratados. Os HDLs possuem uma fórmula genérica do tipo $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x-}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} representam respectivamente os cátions divalentes e trivalentes da lamela e $A^{n-} \cdot yH_2O$ representa o ânion hidratado intercalado [39] (Figura 3). Uma série de metais pode fazer parte da lamela, embora uma correta combinação entre o cátion divalente e trivalente seja necessária. Tipicamente os metais podem ser: M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, M^{3+} = Al, Cr, Fe, Sc, Ga, Y, In, Ce, além de algumas exceções tais como M^+ = Li e M^{4+} = Zr, Pd, Sn. Uma ampla gama de ânions podem ser intercalados, tipicamente, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_6H_5SO_3^-$, ânions poliméricos, etc.

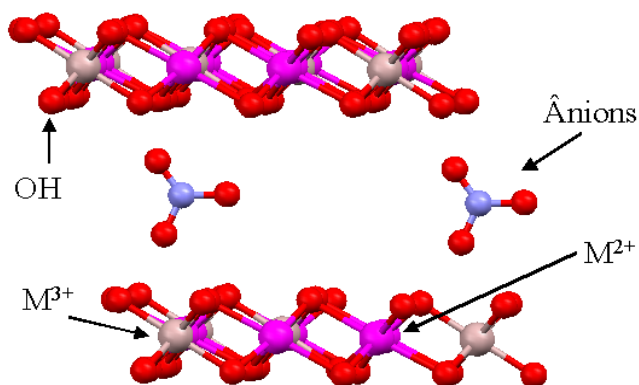


FIGURA 3- ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO E MOLÉCULAS DE ÁGUA FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Além da substituição isomórfica dos cátions também é possível que uma

fração dos sítios correspondentes às hidroxilas seja ocupada por outros ânions (Figura 4B) ou por moléculas de água, o que exigiria a presença dos contra-íons na segunda esfera de coordenação para estabilizar as cargas das lamelas que alocam os cátions (Figura 4A). A formulação típica de um HSL pode ser descrita como $[M^{2+}(OH)_{2-x}]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{2+} é um cátion metálico divalente como, por exemplo, Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e $A^{n-} \cdot yH_2O$, representa o ânion hidratado, intercalado ou ligado covalentemente à lamela. Exemplos típicos de ânions intercalados em HSLs são os íons NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , acetato, entre outros [40-44].

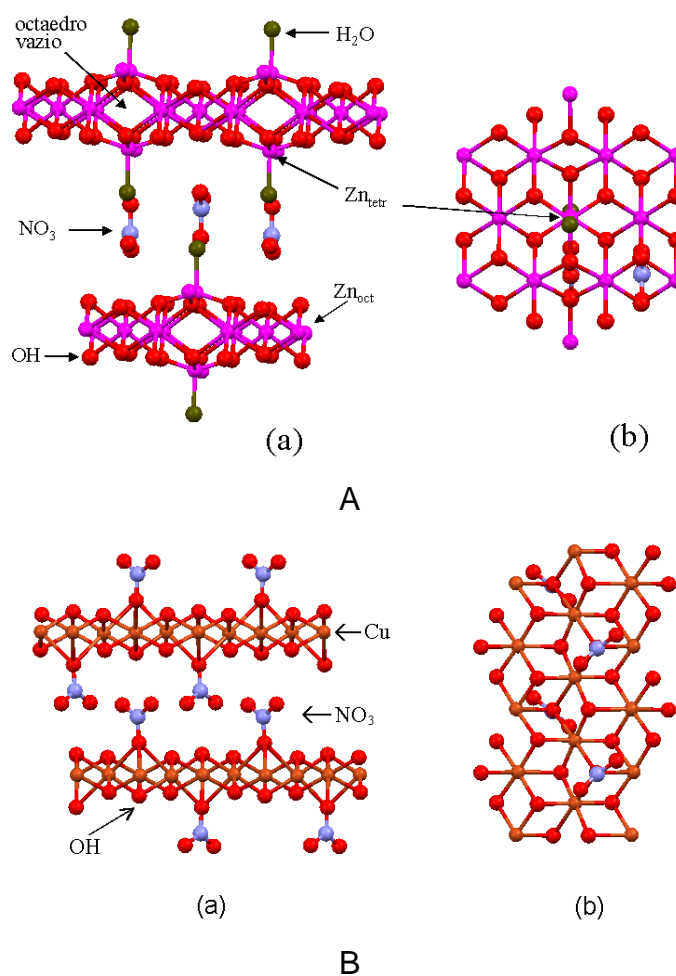


FIGURA 4- ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (A) E HIDROXINITRATO DE COBRE (B): VISÃO LATERAL (A) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS DA ESTRUTURA, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

É interessante pontuar, que na literatura estes compostos são definidos como hidróxido de metal simples lamelar (do inglês *Layered Single-Metal*

Hydroxide, LSH) [45], e ainda alguns autores preferem nomear os compostos como α -Ni(OH)₂ e α -Co(OH)₂, quando existem contra-íons que não estão ligados diretamente às lamelas, os quais inicialmente estariam formadas pelo hidróxido simples [46-51]

Nos HSLs, dois metais podem ainda ser combinados na mesma estrutura, originando os hidroxissais duplos lamelares (HSDLs), com a seguinte formulação típica: $[(M^{+2}_{1-y}Me^{+2}_y)(OH)_{2-x}]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$, onde M^{+2} e Me^{+2} representam dois metais divalentes. Combinações de Zn/Co, Zn/Ni, Zn/Cu, Cu/Ni, Ni/Cu, Cu/Zn e Cu/Co já foram descritas [52] e muitas outras são passíveis de serem sintetizadas. Mais raramente, têm sido reportados hidroxissais com três diferentes cátions [53].

Os hidroxissais lamelares podem ser classificados, segundo Louër em dois tipos: um baseado na estrutura do hidróxido nitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), onde o ânion intercalado não coordena diretamente com o metal, fornecendo assim a capacidade da troca iônica, e a outra classe baseada na estrutura do hidróxido nitrato de cobre ($Cu_2(OH)_3(NO_3)$), onde um quarto das hidroxilas que coordenam com o metal são substituídas pelo ânion intercalado [25,26]. A estrutura do hidroxinitrato de zinco, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, tipo IIb da classificação de Louër, pode ser considerada uma variação da estrutural do $Zn(OH)_2$ (que possui lamela semelhantes a da brucita) onde, são removidos da lamela um quarto dos átomos de zinco presentes em sítios octaédricos. Cada sítio octaédrico ocupado por íons Zn^{2+} compartilha suas arestas com dois octaédros vazios e quatro octaédros ocupados, gerando uma lamela com carga residual negativa ($[Zn_3(OH)_8]^{2-}$). Para compensar o déficit de carga positiva, íons Zn^{2+} coordenam-se em geometria tetraédrica acima e abaixo dos octaédros vazios da lamela. Assim, três vértices do tetraedro se coordenam aos oxigênios da superfície da lamela de octaédros e a quarta posição do tetraedro se coordena com uma molécula de água. Desta forma a carga da lamela apresenta-se carregada positivamente, $[Zn_{3(oct)}(OH)_8 Zn_{2(tetr)}(H_2O)_2]^{2+}$, onde “oct” e “tetr” indicam os íons zinco nos sítios octaédricos e tetraédricos respectivamente. Assim, para conseguir compensar o seu resíduo de carga positiva, a lamela acomoda ânions em seu espaço interlamelar. Por consequência, íons nitrato ocupam a região

interlamelar do composto em uma posição perpendicular ao plano das lamelas [40]. No caso desta matriz, os íons nitrato não se coordenam diretamente aos íons metálicos, o que facilita o seu deslocamento em reações de troca iônica, em comparação com os HSLs, nos quais o íon nitrato faz parte da primeira esfera de coordenação - e a estrutura lamelar é mantida através de ligações de hidrogênio, onde dois átomos de oxigênio dos íons nitrato fazem ligações de hidrogênio com moléculas de água e o terceiro interage com as hidroxilas da lamela. Assim, o empilhamento das lamelas do HNZ possui um espaçamento basal da ordem de 0,9 nm [40,44].

1.3– CORANTES E MEIO AMBIENTE

A exploração da cor nunca esteve tão evidente como nos dias de hoje, e muitas indústrias são agora direta ou indiretamente dependentes da disponibilidade de corantes artificiais. As indústrias fabricantes e as usuárias de corantes contribuem grandemente para a economia de qualquer país industrializado. Alguns exemplos da utilização de corantes estão nas indústrias: têxtil, papel e celulose, curtumes, empresas de alimentos, entre outras. Ao fim do processo, o descarte destes corantes na natureza, além de provocar problemas visuais, podem acarretar em grande impacto ambiental, isso por fatores como toxicidade de seus componentes e da interferência nos processos naturais de fotossíntese. Aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais [54]. A maioria dos corantes são substâncias não-oxidáveis pelos processos comuns de tratamento de águas residuárias (Biológicos). O processo de adsorção torna-se atrativo e uma alternativa eficaz de tratamento para a remoção de corantes das águas residuárias, especialmente se o adsorvente é barato, com grande disponibilidade ou de fácil via de síntese [55-57].

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou a Mauveína - o primeiro corante sintético já produzido. A grande maioria dos corantes utilizados nos dias de hoje provêm do século XIX [58].

Os corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação do mesmo no substrato de interesse. Nem todas as substâncias orgânicas são coloridas; para tanto, são necessárias algumas particularidades estruturais da molécula. As cores dos corantes e pigmentos são devidos a absorção de radiação eletromagnética na faixa da luz visível pelos compostos. O azul, por exemplo, corresponde à faixa entre 480 a 530 nm, e o vermelho, à faixa entre 600-700 nm. Estruturalmente, um dos únicos aspectos comuns a praticamente todos os corantes é a presença de um ou mais anéis benzênicos; por isso, estes compostos são também chamados de benzenóides [59,60].

O grupo mais representativo e altamente utilizado no mundo, respondendo à aproximadamente 60% do total produzido, pertence à família dos azocorantes (Figura 5).

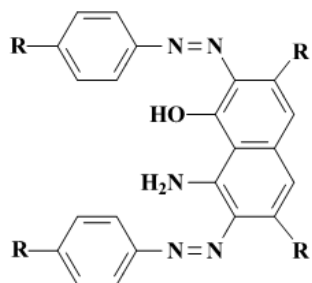


FIGURA 5 - EXEMPLO DE UMA ESTRUTURA QUÍMICA CARACTERÍSTICA DE UM GRUPO CROMÓFORO DE UM AZOCORANTE.[61]

Esses materiais se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a grupamentos aromáticos, que devido as duplas ligações conjugadas entre esses grupos funcionais permitem absorções de luz na faixa do visível. Esta família de corantes é largamente utilizada no tingimento de fibras têxteis, e podem apresentar características cancerígenas e/ou mutagênicas. [61]

1.4 - POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA)

O Poli (Álcool Vinílico) (PVA) $(C_2H_4O)_n$ é uma resina sintética, altamente hidrofílica que dissolve facilmente em solução aquosa [62]. Representa a resina de

maior produção mundial, sendo aplicado em um grande número de atividades industriais, como por exemplo, membranas, filmes, mantas, fibras, entre outros. Foi sintetizado pela primeira vez no ano de 1924, por Herrman e Haehnel, que realizou a hidrólise do poli (acetato de vinila) (Figura 6), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje [63,64].

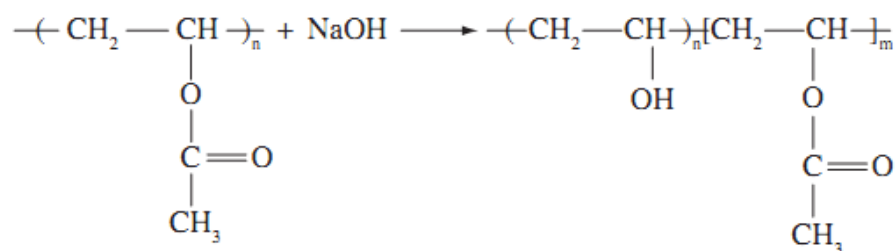


FIGURA 6 – REAÇÃO DE HIDRÓLISE PARCIAL DO POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) PRODUZIDO PELA HIDRÓLISE ALCALINA DE POLI (ACETATO DE VINILA) [64].

Como o nome poli (álcool vinílico) não denota um composto definido, torna-se difícil atribuir propriedades absolutas a este composto sólido, sendo assim, as propriedades básicas do PVA (Figura 7) dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido [65]. Devido a fatores como sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, o PVA está sendo amplamente utilizado na fabricação de lentes de contato, hidrogéis, componentes artificiais do organismo bem como em sistemas de liberação de fármacos.

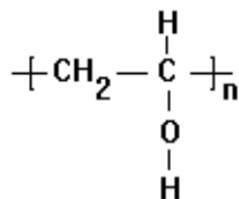


FIGURA 7 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PVA.

Existe, no entanto, uma limitação para a utilização de PVA em materiais biomédicos, especialmente em revestimentos finos, devido à carência de propriedades mecânicas eficientes. Para melhorar as propriedades mecânicas do

PVA, nanotubos de carbono, prata, argilominerais e outras substâncias inorgânicas têm sido usadas como cargas. Devido às vantagens dos materiais inorgânicos, tais como, rigidez elevada, boa resistência ao calor e ao ataque de solventes, todas estas substâncias inorgânicas tem um efeito de reforço mecânico significativo para o PVA [66-71].

2- OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Investigar a intercalação de quatro ânions de corantes azo de cor laranja (alaranjado de metila, alaranjado II, tropaeolina 0 e tropaeolina 00) em um hidroxissal lamelar de zinco e a utilização desses materiais como pigmentos no reforço de uma matriz do poli (álcool vinílico) - PVA, na obtenção de materiais compósitos poliméricos multifuncionais coloridos.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar os hidroxissais de zinco intercalados com os corantes azo de cor laranja (alaranjado de metila, alaranjado II, tropaeolina 0 e tropaeolina 00) numa proporção sub-estequiométrica.
- Dispersar os pigmentos (hidroxissais de zinco intercalados com os corantes aniônicos em suspensões hidroetanólicas.
- Produzir filmes poliméricos de PVA coloridos por “casting” úmido.
- Investigar as propriedades térmicas, químicas, estruturais e mecânicas dos materiais inorgânicos/orgânicos resultantes.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

A seguir são detalhados os reagentes utilizados, bem como os procedimentos adotados para obtenção dos compostos de intercalação e dos filmes poliméricos.

3.1 – LISTA DE REAGENTES

- Cloreto de Zinco (VETEC)
- Hidróxido de Sódio (QUIMEX)
- Sal de sódio do Alaranjado de Metila (VETEC)
- Sal de sódio do Alaranjado II (MERCK)
- Sal de sódio da Tropaeolina 0 (VETEC)
- Sal de sódio da Tropaeolina 00 (VETEC)
- Poli (álcool vinílico) (SIGMA ALDRICH)
- Água destilada
- Etanol (SYNTH)

3.2 – CORANTES AZO UTILIZADOS NOS PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO

Foram sintetizados quatro diferentes Hidroxissais Lamelares, intercalados com moléculas de corantes azo, sendo estes, o Alaranjado de Metila (AM) ($C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$) da Vetec, o Alaranjado II (AII) ($C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$) da Merck, Tropaeolina 0 (TR0) ($C_{12}H_9N_2NaO_5S$) da Vetec e Tropaeolina 00 (TR00) ($C_{18}H_{14}N_3NaO_3S$) da Vetec.

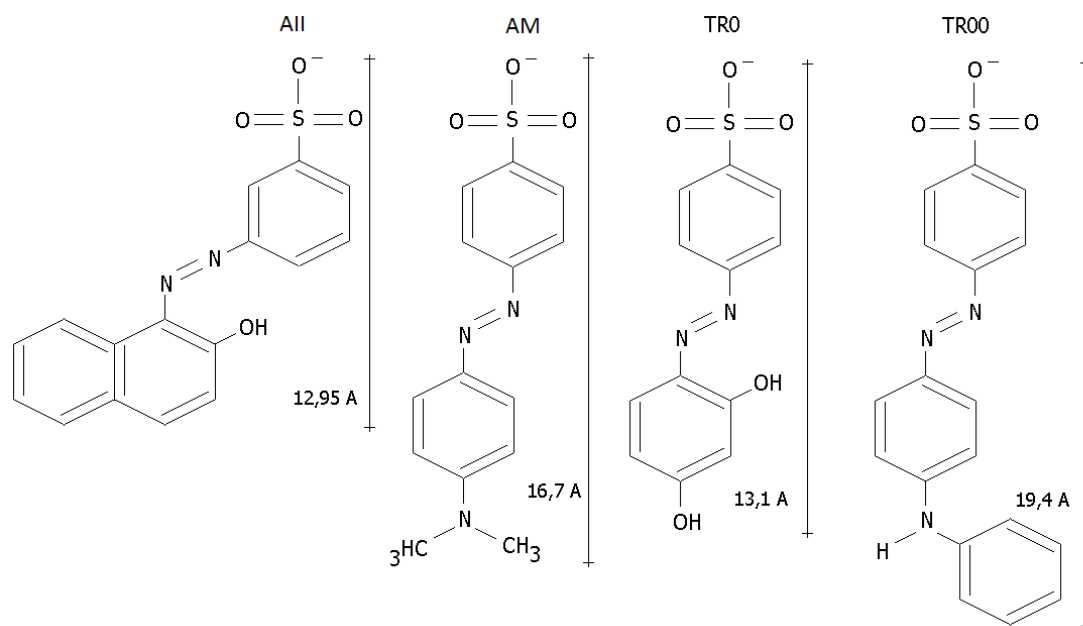


FIGURA 8 - ESTRUTURA DOS ANIONS DOS CORANTES AZO UTILIZADOS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO.

A Figura 8 apresenta as estruturas dos ânions dos corantes utilizados e suas dimensões ao longo do maior eixo do ânion. Observa-se que os ânions do All e TR0 são mais hidrofílicos e os demais, mais hidrofóbicos. Este comportamento tem resultados significativos nas propriedades mecânicas dos compósitos, onde os ânions hidrofílicos tem maior afinidade com a matriz polihidroxilada do PVA, resultando em uma possível delaminação/esfoliação.

3.3 - OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

Os compostos de intercalação foram obtidos através do método de co-precipitação em pH controlado, um dos processos de síntese mais utilizado para obtenção de vários tipos de HDLs e HSLs sintéticos. Este método geralmente apresenta bons resultados, gerando compostos com boa organização estrutural e pureza de fase. O processo ocorre quando uma solução contendo os sais dos cátions metálicos é adicionada a uma solução contendo os ânions a serem intercalados, acarretando na montagem das estruturas lamelares com o ânion já intercalado e sua precipitação.

A síntese seguiu o seguinte processo: dissolveu-se 4,25 mmols de cada um dos sais de sódio dos corantes em 20 mL de água destilada. Em seguida essas soluções foram separadamente misturadas com 30 mL de uma solução aquosa contendo 15 mmols de ZnCl_2 . O pH da mistura foi ajustado para valores próximos de 7, utilizando-se uma solução de NaOH 1 mol/L. A razão molar corante: zinco esperada para a fórmula ideal do material $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{corante})_{2.0} \cdot n\text{H}_2\text{O})$ de 0,4 foi diminuída para 0,28, no intuito de formar pilastras dos ânions dos corantes e manutenção de íons hidroxila (ou íons cloreto) intercalados, o que possivelmente iria facilitar a penetração de moléculas de PVA entre as lamelas e aumentar a possibilidade de delaminação/esfoliação do material lamelar na matriz polimérica. A mistura foi mantida sob agitação e a temperatura ambiente durante 24 horas e o produto sólido foi separado por centrifugação a 4500 rpm, lavado 10 vezes com água destilada e secado em estufa a vácuo por 24 horas a temperatura de 60°C. Observou-se que as soluções permaneceram coloridas após várias etapas de

lavagem, demonstrando que o teor de corante nos HSLs esperado estaria bem abaixo do valor estequiométrico, conforme desejado.

3.4 – OBTENÇÃO DOS FILMES DE PVA

Os filmes foram preparados através do método de “casting” úmido, utilizando como solvente água/etanol. Os HSLs intercalados com os corantes aniônicos, usados como agentes de reforço foram suspensos em 4 mL de etanol e submetidos a um banho de ultra-som por uma hora, no intuito de desagregar e dispersar melhor o pigmento. Em seguida, a suspensão do pigmento foi vertida em um béquer contendo 500 mg de PVA previamente solubilizados em 25 mL de água a 75 °C, sendo esta mistura mantida sob vigorosa agitação e temperatura, por um período de 30 minutos. A mistura homogênea foi transferida para uma placa de Petri de aço com diâmetro de aproximadamente 6 cm e o filme foi obtido pela evaporação do solvente na estufa a vácuo, mantida a uma temperatura de 60 °C e pressão de -400 mmHg, durante um período de 24 horas. Os filmes foram preparados nas seguintes proporções: 0,5, 1, 2 e 4% em relação a massa do polímero. As quantidades utilizadas obtidas, em relação à massa de polímero, são apresentadas na Tabela 1. Após secos, os filmes transparentes e de coloração laranja homogênea foram facilmente removidos das placas de Petri, cortados em tiras de 1 cm de largura com o auxílio de um bisturi e acondicionados em dessecador com umidade controlada, para posteriores medidas.

TABELA 1 - MASSAS DE PVA E DA CARGA HSL/CORANTE USADAS NAS CONFECÇÕES DOS FILMES (RELAÇÃO % M/M).

Carga em porcentagem (%)	PVA /(g)	HSL/Corante/(g)
0,5	0,5000	0,0025
1,0	0,5000	0,0050
2,0	0,5000	0,0100
4,0	0,5000	0,0200

4 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO

4.1 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X foram obtidas utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação de cobre $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 KV e as medidas foram adquiridas a uma velocidade de varredura de 2 °/min e passo de 0,02 graus. As amostras foram preparadas pelo depósito do sólido sobre um porta amostras de vidro, e também pela fixação do filme sobre um porta amostra de alumínio.

4.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas pelo modo transmissão em equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr seco e prensadas a uma pressão de 6 t por cerca de 30 segundos, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3 – ANÁLISE TÉRMICA

As medidas simultâneas de TGA/DTA foram realizadas utilizando-se um equipamento Mettler Toledo TG/s-DTA 851 E. As amostras foram alocadas em cadinhos de platina e submetidas a um programa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de oxigênio de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$, até a temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$.

4.4 – ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X

As medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios (XPS) foram obtidas num equipamento VG Microtech ESCA3000, com uma pressão de base de 3×10^{-10} mbar. Os espectros foram obtidos utilizando-se radiação $\text{MgK}\alpha$, com resolução de

0,8 eV e as escalas de energia foram calibradas utilizando-se o pico do carbono adventício (C1s) à 284,5 eV [68]. A quantificação elementar foi realizada adquirindo-se os espectros com maior resolução e os elementos foram identificados de acordo com valores tabelados em um banco de dados comercial (3.2 Spectral Data Processing software) [69]. Os espectros mostrados nas figuras correspondem às medidas brutas.

4.5 – ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal da Instron, modelo 5565 Universal Assay Apparatus. Para cada amostra, utilizou-se 5 corpos de prova, mantidos sob atmosfera controlada de 65% e 43% de umidade relativa do ar, por uma semana. Os corpos de prova tinham o formato de uma fita retangular de 1 cm de largura, 4 cm de altura e espessura média aproximada de 0,1 mm. As distâncias entre garras do equipamento foram fixadas em 1 cm e os filmes foram presos através do uso de garras pneumáticas. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de 5 mm/min e com a sala climatizada mantida a uma temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$. Os resultados foram analisados por meio curvas Tensão *versus* Deformação, de onde foram extraídos o módulo de elasticidade (através do ajuste da curva na seção linear inicial até 1% de deformação pelo método dos mínimos quadrados), a tensão máxima e o alongamento.

4.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), com uma tensão de 15 kV. Os filmes foram depositados em um porta amostras com fita adesiva de cobre e cobertas com uma fina camada de ouro, deixando exposta a região em que ocorreu a fratura. As imagens foram registradas com aumento de 10.000X e 20.000X.

4.7 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

As composições químicas dos HSLs foram obtidas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando-se um equipamento Thermo Noran e um software Noran System Six.

4.8 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As medidas foram realizadas em um equipamento NETZSCH DSC, modelo 204 F1. A faixa de temperatura do ensaio foi de 20°C a 235°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio, com um fluxo de 40 mL/min e utilizando-se cadinhos de alumínio.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 HIDROXISSAIS LAMELARES INTERCALADOS COM TROPAEOLINA 0 E TROPAEOLINA 00

5.1.1 Difractometria de raios X

Observa-se nos difratogramas de raios X (Figura 9), que uma série de picos de difração basais característicos de compostos lamelares é observada. Merece atenção destacar que a notação adotada (picos basais do tipo h00) é um pouco diferente do que se observa nos compostos lamelares, porém essa orientação dos planos basais está de acordo com a fonte original da estrutura do hidroxinitrato de zinco ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [40]. Os picos de difração não basais característicos foram detectados na região de 33° (em 2 θ) indicados como (002) e (021) nos padrões de difração de raios X em ambas as amostras, demonstrando claramente que a estruturas dos compostos sintetizados são idênticas à estrutura do hidroxinitrato de zinco (Figura 9) [40].

A distância basal dos compostos foi calculada a partir da Lei de Bragg na qual $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde λ é a radiação da fonte utilizada, neste caso, o cobre com

valor igual a 1,5418 Å. Em ambos os casos, a intercalação dos corantes ocorreu com sucesso, já que distâncias basais de 21,78 Å e 31,41 Å foram obtidas para a tropaeolina 0 e tropaeolina 00, respectivamente. Essas distâncias foram calculadas a partir dos picos de difração de maior ordem possível, para minimizar os erros. Às expansões observadas correspondente a 11,78 Å e 21,41 Å podem ser explicadas devido a espessura da lamela da Brucita ser de 4,8 Å e a dos tetraedros de zinco em ambos os lados da lamela ser de 2,6 Å (x 2) [40].

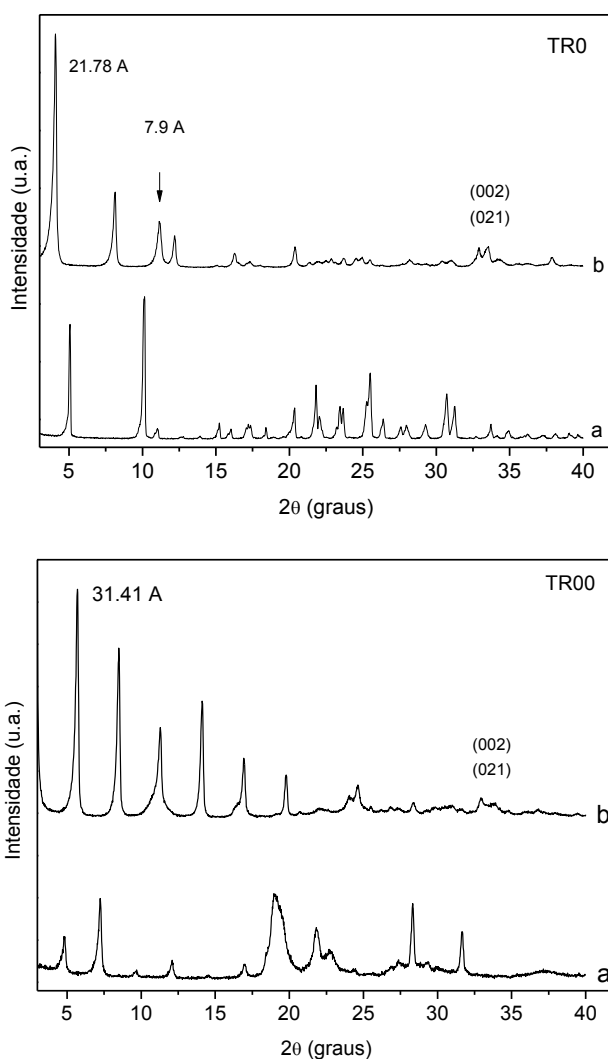


FIGURA 9– DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (a) E APÓS INTERCALAÇÃO NO HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO (b).

No difratograma de raios X do HSL intercalado com a Tropaeolina 0, nota-se que houve também formação de uma contaminação de hidroxicloreto de zinco ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cuja distância basal corresponde a 7,9 Å, indicada com uma seta [74], essa fase pode ser esperada devido à restrição do teor de corante durante a síntese. Observa-se também que nenhum sinal característico dos precursores foi detectado, como por exemplo, os sais de sódio dos corantes.

As distâncias dos ânions dos corantes intercalados, ao longo do seu maior eixo são de 13,1 Å para a tropaeolina 0 e 19,4 Å para a tropaeolina 00 [75], sugerindo que para ambos os casos a intercalação ocorre formando uma camada de forma interdigitalizada, onde a carga negativa do grupamento sulfonato está posicionada de forma alternada na direção superior e inferior da lamela, conforme demonstrado na Figura 10 e Figura 11.

Quando a intercalação da tropaeolina 0 é avaliada, o valor da expansão basal teórico ($21,78 - 4,8 - (2,6 \times 2) = 11,78$ Å) é ligeiramente menor que o comprimento do ânion intercalado (13,1 Å), o que indica que a tropaeolina 0 está ligada à lamela de forma distinta do que a tropaeolina 00, maximizando o contato do ânion com a lamela do HSL e/ou aumentando o grau de inclinação devido provavelmente a presença de água (Figura 10).

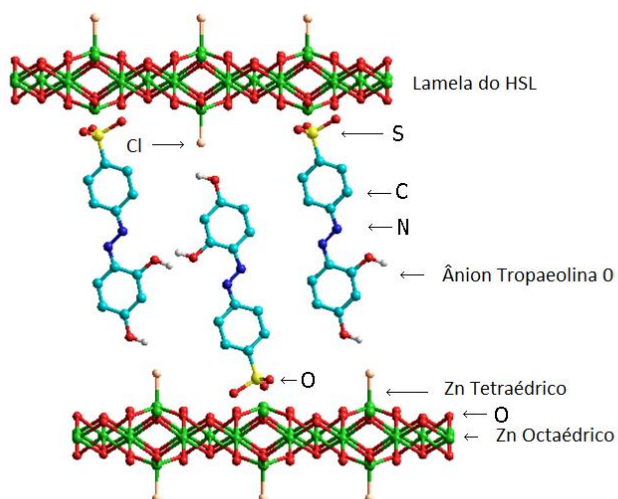


FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION DA TROPAEOLINA 0, ENTRE AS LAMELAS DO HSL DE ZINCO. OS HIDROGÊNIOS FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Quando a tropaeolina 0 e tropaeolina 00 são intercaladas em hidróxidos duplos lamelares [75,76], os quais possuem lamelas com uma estrutura plana, as distância basais observadas são de 21,4 Å e de 25,99 Å, respectivamente. Esses valores subtraídos das espessuras das lamelas da brucita (4,8 Å) produzem valores de 16,6 Å e 21,19 Å, respectivamente. Somente a tropaeolina 00 concorda muito bem com o valor obtido ($31,41 - 4,8 - (2,6 \times 2) = 21,41$ Å). Essa é uma forte evidência de que a tropaeolina 00 está ligada eletrostaticamente ao topo dos tetraedros de zinco e posicionada de forma perpendicular às lamelas (Figura 11).

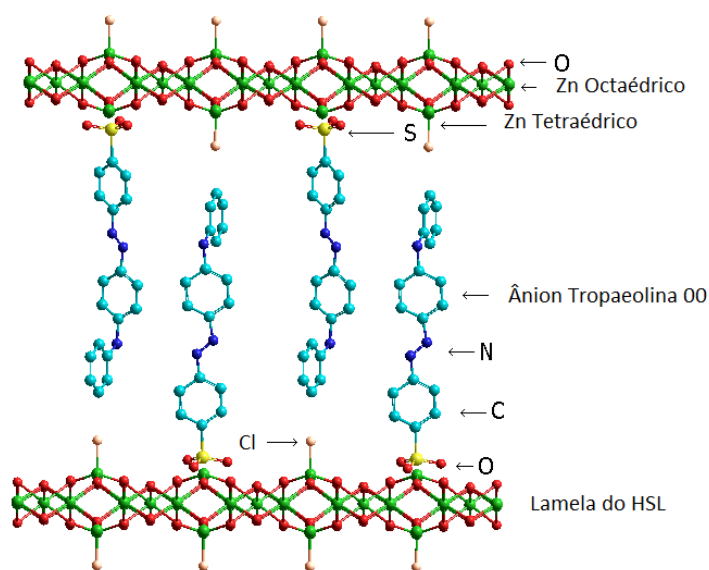


FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION DA TROPAEOLINA 00, ENTRE AS LAMELAS DO HSL DE ZINCO. OS HIDROGÊNIOS FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

No caso, para garantir que a estrutura das lamelas formadas é semelhante à estrutura das lamelas presentes no hidroxinitrato de zinco ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), picos não basais (relativo aos espçamentos interplanares existentes nas lamelas) foram indexados com índices (001), (020) e (021) foram identificados em ambas as amostras (16,08°, 28,6° e 32,98° para o hidroxinitrato de zinco [36], 16,3°, 28,2° e 33° para HSL/TR0 e 16,4°, 28,4° e 33° para HSL/TR00, respectivamente).

Os difratogramas de raios X nos permitiu calcular o tamanho dos domínios cristalinos na direção basal, utilizando a Equação de Scherrer:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta_B}$$

Na qual, t é o tamanho médio do cristalito (\AA), λ é o comprimento de onda dos raios X ($1,5418 \text{ \AA}$), B é a largura do pico basal em radianos (obtido a partir da largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade), e θ_B é o ângulo de Bragg referente ao pico de difração de maior intensidade ($2\theta/2$).

Os valores de t obtidos para os HSLs foram de 370 \AA para o pigmento HSL/TR0 e para o HSL/TR00. Com relação aos valores podemos afirmar que estes pigmentos ao serem incorporados ao polímero, mesmo não sendo delaminados/esfoliados, constituem um nanocompósito polimérico, já que a IUPAC preconiza que nos nanocompósitos poliméricos, o material lamelar deveria ter dimensões menores que 100 nm , acima dos valores obtidos para HSL/TR0 e HSL/TR00, respectivamente.

5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos contendo os corantes intercalados apresentam perfil dominado pelas bandas de vibração características dos corantes utilizados. A Figura 12 mostra os espectros de FTIR dos sais de sódio dos corantes (a) e HSLs intercalados com os ânions dos corantes (b), onde resultados semelhantes foram observados para a adsorção de alaranjado II [77] e intercalação de alaranjado de metila [78-79], em hidróxidos duplos lamelares.

Para o corante TR0 puro e após intercalação, as bandas em 1593 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} foram atribuídas à vibração da ligação $\text{N}=\text{N}$, são reduzidas a uma banda larga em 1573 cm^{-1} e um ombro em 1602 cm^{-1} . As bandas em 1627 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular das moléculas de água estrutural. Na mesma

região são observadas bandas relativas à ligação C=C do anel aromático. A banda em 1120 cm^{-1} , atribuída à vibração da ligação C-S, é deslocada para 1123 cm^{-1} . As bandas assimétricas e simétricas do grupamento sulfonato em 1176 cm^{-1} (1224 cm^{-1}) e 1034 cm^{-1} , respectivamente, são desdobradas em várias bandas em 1215 , 1154 , 1123 e 1033 cm^{-1} , o que atesta a interação do grupamento sulfonato às lamelas do HSL. Para o corante TR00 antes e após a intercalação, as bandas em 1600 e 1398 cm^{-1} , atribuídas a vibração da ligação N=N, é deslocada para 1597 e 1435 cm^{-1} .

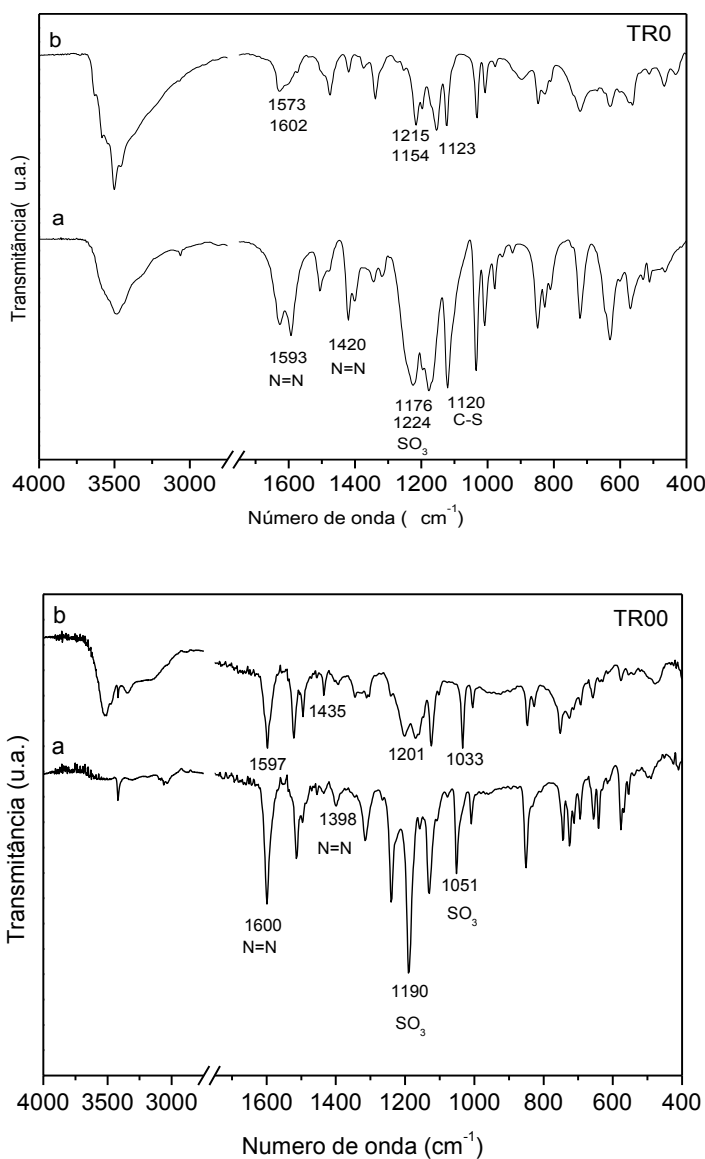


FIGURA 102 – ESPECTROS DE FTIR DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (A) E HSLs INTERCALADOS COM OS ÂNIONS DOS CORANTES (B).

Na mesma região são observadas bandas relativas à ligação C=C do anel aromático. As bandas assimétricas e simétricas do grupamento sulfonato em 1190 e 1051 cm^{-1} , respectivamente, são deslocadas para 1201 cm^{-1} (ombro em 1170 cm^{-1}) e 1033 cm^{-1} . A banda em 1130 cm^{-1} , atribuída à vibração da ligação C-S, é deslocada para 1124 cm^{-1} . Observa-se a ausência da banda na região de 1627, o que leva a concluir que ao ânion da tropaeolina 00, não são associadas moléculas de água. Em ambos os casos, bandas na região de 850–400 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações Zn-O, Zn-O-Zn, O-Zn-O, além do anel benzênico. Devido à complexidade dos espectros de FTIR, qualquer conclusão mais precisa se torna especulativa, o que fica evidente porém são as alterações das bandas relativas ao grupamento sulfonato, o que mostra que a interação com a lamela ocorre através desse grupo funcional, porém fica difícil inferir se a interação é puramente eletrostática ou covalente e a posição exata da ligação do grupamento sulfonato na lamela do HSL.

5.1.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Nas amostras avaliadas, picos para os elementos S, C, N, O e Zn foram observados (Figura 13), porém como o XPS é uma técnica de superfície e o limite de detecção para o N e o S são baixos, somente foi possível determinar o teor dos elementos das amostras de forma quantitativa para a HSL/TR0 (Zn = 20,229 e S = 4,033).

Apesar da pequena contaminação de hidroxidreto de zinco no HSL/TR0, o cloreto pode não ter sido observado devido ao baixo limite de detecção do cloro pela técnica, o que sugere que os principais contra-íons do HSL são os íons cloreto, além dos íons derivados do corante.

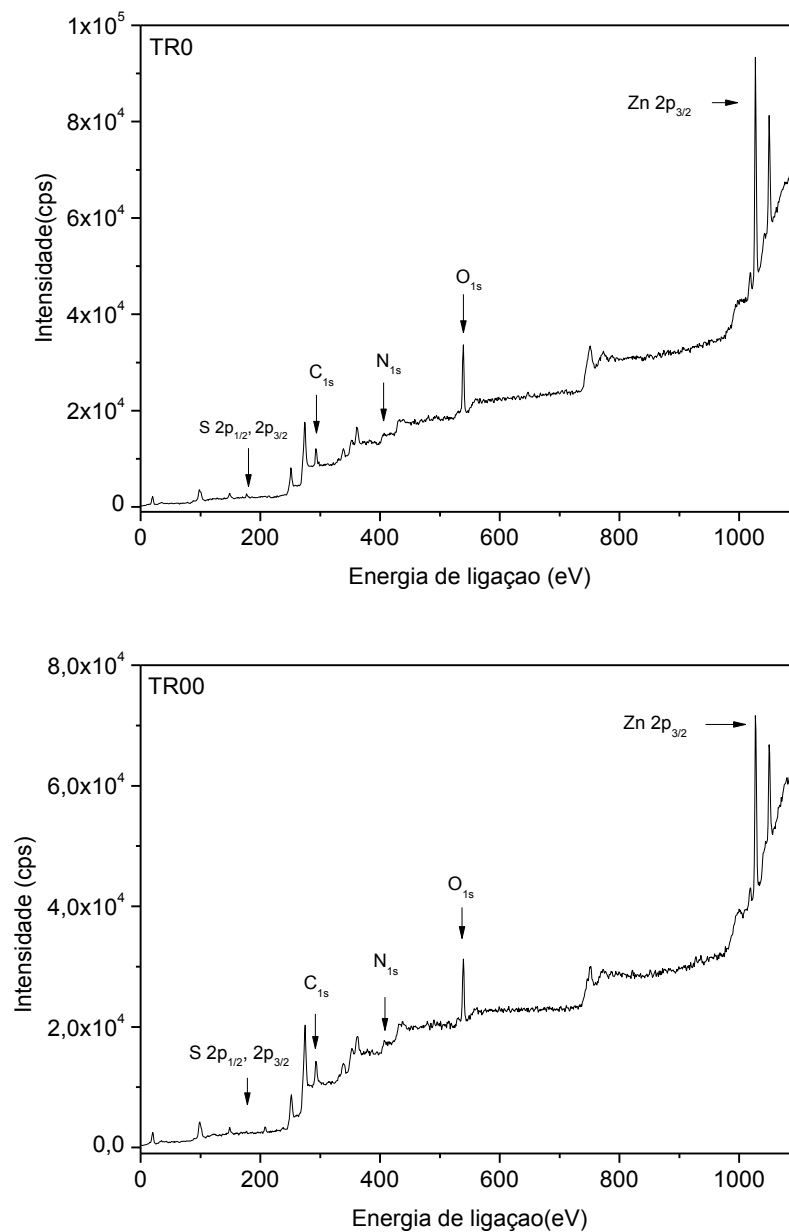
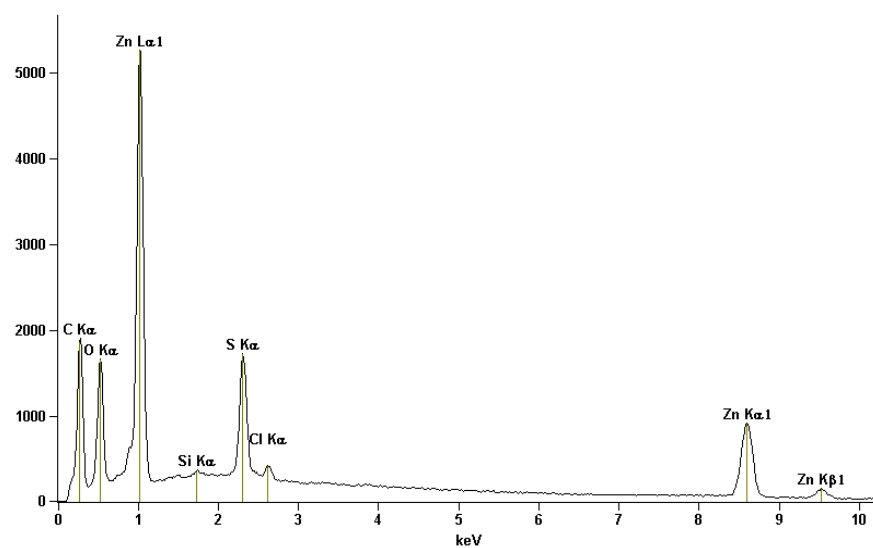


FIGURA 13 - ESPECTROS DE XPS DOS HSLs INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS.

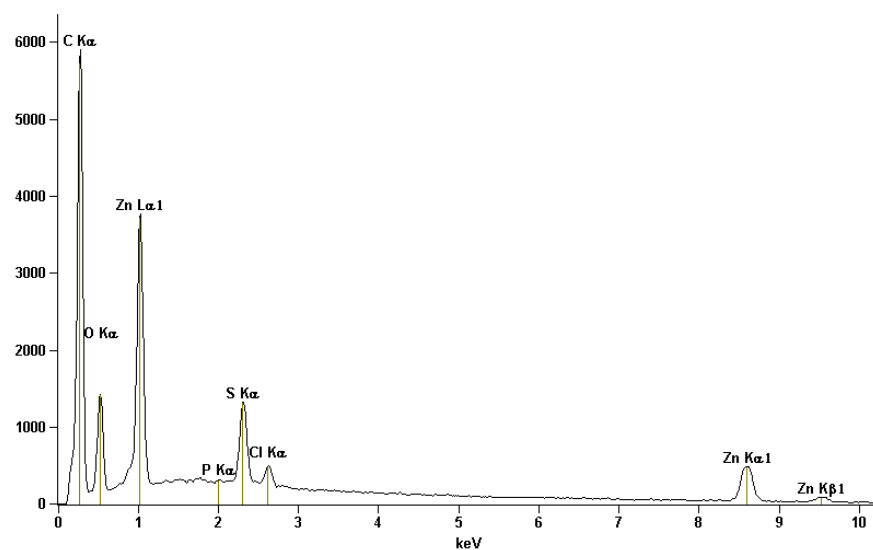
5.1.4 Espectroscopia de energia dispersiva

O perfil e mapa químico da amostra é o resultado característico da análise por espectroscopia por dispersão em energia, os resultados dos compostos HSL/TR0 e HSL/TR00 estão apresentados na Figura 14. Nos espectros pôde-se identificar os diferentes constituintes das amostras como C, Zn, S, O, Cl, estando

de acordo com os dados da composição de cada pigmento. Porém, como esta análise é semi-quantitativa, este ensaio teve caráter meramente qualitativo, demonstrando simplesmente a presença dos elementos na amostra.



A



B

FIGURA 14 - ESPECTRO DE EDS DO COMPOSTO HSL/TR0 (A) E HSL/TR00 (B).

5.1.5 Análise térmica

A Figura 15 apresenta as medidas de análise térmica (TGA/DTA) para os compostos HSL/TR0 e HSL/TR00.

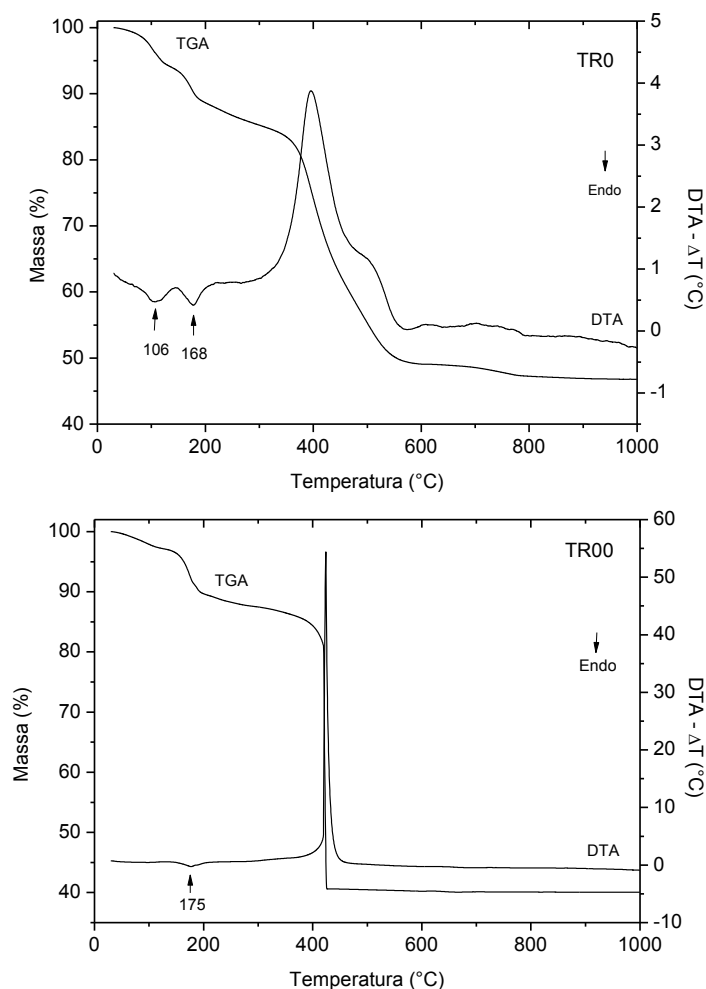


FIGURA 15– CURVAS DE TGA/DTA PARA OS HSLs INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS.

Nas curvas de análise térmica do composto HSL/TR0 observa-se duas perdas de massa que totalizam 11,95 %, entre a temperatura ambiente e 215 °C. Esses eventos são atribuídos a perda de água fisissorvida e intercalada e estão associados a dois picos endotérmicos na curva de DTA com mínimos em 106 e 168 °C. Em seguida observa-se um processo de perda de massa de 41,26 %, atribuído à oxidação total do material orgânico presente na amostra e desidroxilação da matriz do HSL originando ZnO como resíduo final do processo,

como comprovado por medidas de difração de raios X do resíduo (não mostrado). Esse evento está associado a um pico exotérmico largo em 394 °C, com um ombro em 595 °C. O teor de resíduos final é de 46,8 %. No caso do composto HSL/TR00, observa-se uma perda de massa de 10,9 % entre a temperatura ambiente e 220 °C, associado a um pico endotérmico em 175 °C. Essa perda de massa pode ser atribuída ao processo de remoção de água adsorvida já que a medida de FTIR exclui a possibilidade de água estrutural (Figura 12). Em seguida observa-se um pico exotérmico fino com máximo em 424 °C, associado a perda de massa adicional de 49.5 %, relativa à total oxidação da amostra à ZnO (teor de resíduos de 40,05 %).

Em função dos resultados das medidas de análise térmica, as seguintes fórmulas foram obtidas: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{TR0})_{0,86}(\text{Cl})_{1,14} \cdot 5,77 \text{ H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{TR00})_{1,17}(\text{Cl})_{0,83} \cdot 6,07 \text{ H}_2\text{O}$, para a intercalação dos ânions de TR0 e TR00, respectivamente. Apesar da fórmula do pigmento HSL/TR0 ter sido obtida é importante ressaltar que essa amostra está levemente contaminada com hidroxocloreto de zinco o que faz com que a fórmula seja ligeiramente desviada da realidade. Esses valores estão próximos dos valores obtidos por espectroscopia UV-Vis (amostra aberta por ataque com HCl) e das medidas de XPS, quando para a amostra HSL/TR0, a relação Zn/S teórico é de 5,02, enquanto que o valor experimental é de 5,8.

Os valores também estão próximos daqueles obtidos para a intercalação de alaranjado de metila e alaranjado II na mesma matriz lamelar, onde somente cerca de um tetraedro de zinco é ocupado pelo ânion do corante, quando da restrição do teor de corante aniônico, em relação à estequiometria esperada. Além do menor teor de corantes utilizado nas sínteses, a densidade de pilastras do ânion intercalado é restrita devido às grandes sessões transversais dos ânions intercalados, em relação ao espaço disponível entre as lamelas, o que limita a sua entrada por razões estéricas. Os demais sítios positivos das lamelas, não ocupados pelos ânions do corante, são ocupados pelos íons cloreto hidratados, porém em baixa concentração.

5.1.6 Caracterização dos filmes de PVA com HSL/corantes (TR0/TR00)

Os pigmentos laranja foram utilizados como cargas no PVA, obtendo-se filmes transparentes e coloridos, como mostrado pela Figura 16 para TR0.

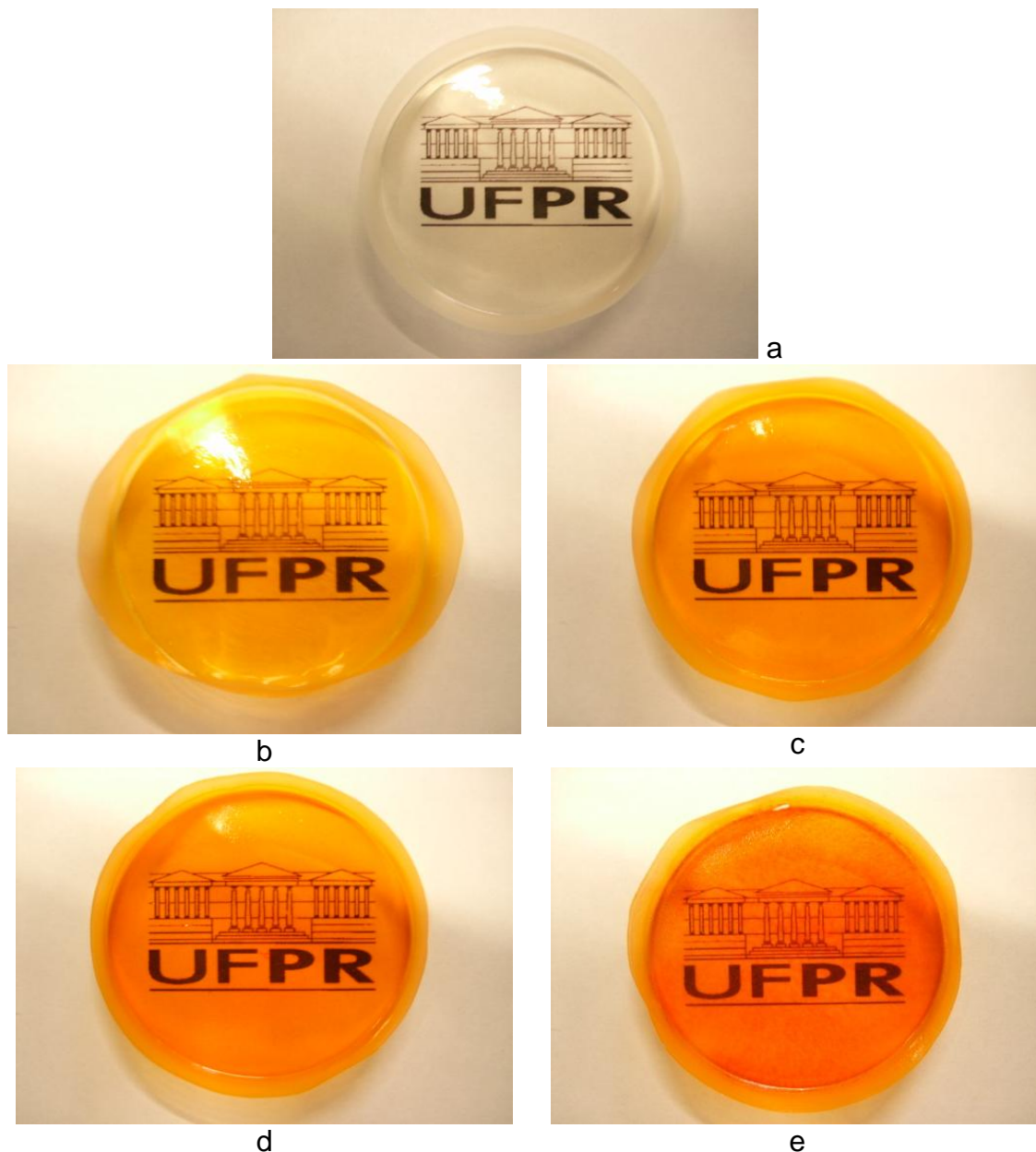


FIGURA 16 – FILMES DE PVA COM HSL/TR0 NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: A) 0% (PVA) B) 0,5%, C) 1,0%, D) 2,0% E E) 4,0%.

Os filmes dos compósitos PVA:HSL/TR00, transparentes e coloridos são apresentados na Figura 17.

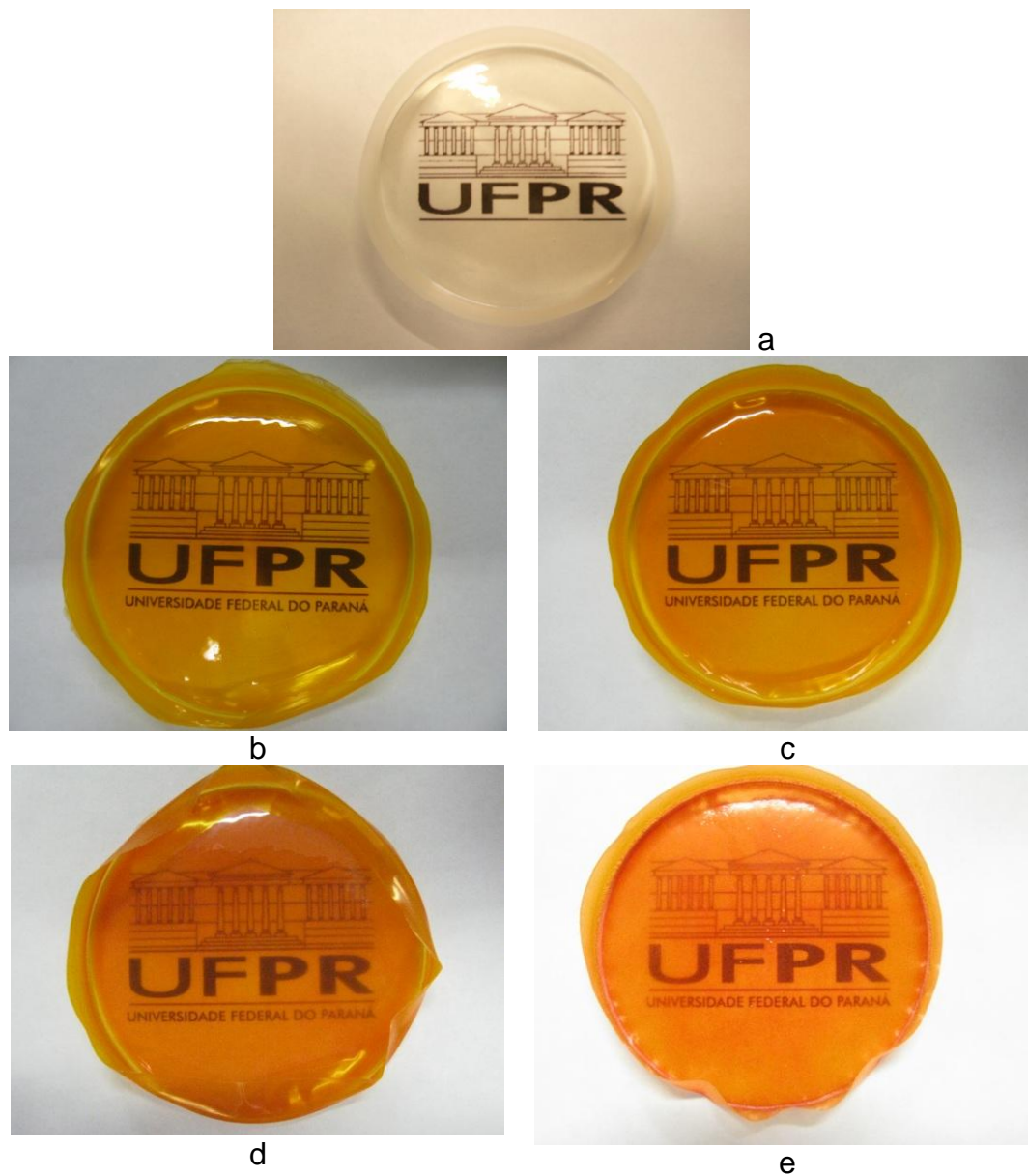


FIGURA 17 – FILMES DE PVA COM HSL/TR00 NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: A) 0% (PVA) B) 0,5%, C) 1,0%, D) 2,0% E E) 4,0%.

5.1.7 Difratometria de raios X

Nos difratogramas de raios X dos filmes de PVA e compósitos de PVA com os pigmentos laranja (Figura 18), um pico de difração largo posicionado em aproximadamente 20° (em 2θ), além de um ombro na região de $22,5^\circ$ (em 2θ) são

observados e correspondem aos planos (10-1) e (101) da estrutura cristalina do PVA atático [80].

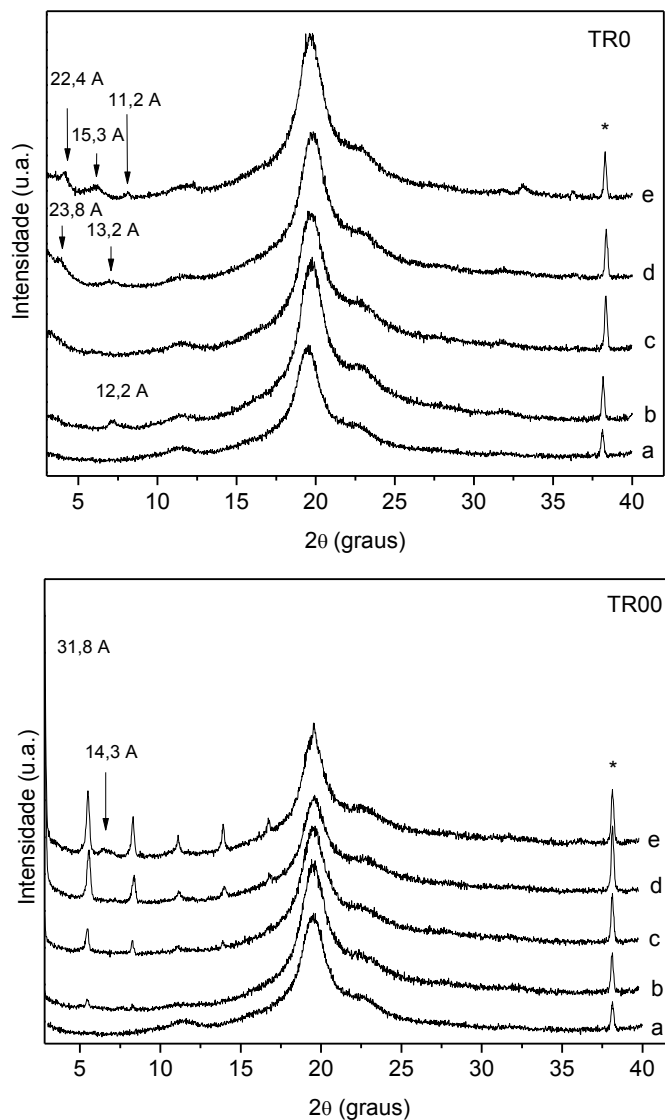


FIGURA 18– DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PVA COM OS HIDROXISSAIS LAMELARES DE ZINCO, INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS. PVA PURO (A) E PVA-X%-HSL/CORANTE (0.5% (B); 1% (C); 2% (D) E 4% (E)). A= PVA-X%-HSL/AlI; B= PVA-X%-HSL/AM; * = PORTA-AMOSTRA DE Al.

No caso do uso do HSL intercalado com a tropaeolina 0 como carga, picos de difração largos e de baixa intensidade foram observados em 12,2Å para a concentração de 0,5 %, 13,2 e 23,8 Å, para a concentração de 2 % e 11,1, 15,3 e 22,4 Å para a concentração de 4%. Como nenhum dos picos de difração pôde ser

atribuído a estrutura do pigmento, essa é uma evidência de que o composto intercalado com o corante aniônico está sendo delaminado/esfoliado no polímero, com formação de compostos intermediários, provavelmente com a intercalação de moléculas de PVA e/ou água. Em todos os casos observa-se o pico de difração com índice 111, relativo ao porta amostras de alumínio, indicado com um asterisco.

No caso da utilização do HSL intercalado com a TR00 como carga no PVA, a partir do teor de 1% são observados picos de difração atribuídos a estrutura do pigmento com uma distância basal aumentada de 31,8 Å na proporção de 4%, os quais crescem continuamente de intensidade, o que mostra a manutenção da estrutura lamelar na matriz do PVA. Essa é uma evidência clara da obtenção de compósitos não delaminados/esfoliados, embora na concentração de 4%, um pequeno pico de difração tenha sido observado em 14,3Å, evidenciado uma parcial intercalação do PVA entre as lamelas do pigmento. Mais uma vez, diferenças observadas por todas as técnicas utilizadas demonstram que os dois ânions são intercalados de formas distintas, o que atesta também o comportamento distinto na formação dos compósitos. Melhores resultados de delaminação/esfoliação foram obtidos para o corante azo mais hidrofílico (TR0), o qual possui uma maior afinidade às moléculas do PVA, conforme esperado.

Foi possível o cálculo do tamanho do domínio cristalino na direção basal pela Equação de Scherrer, apenas para o compósito PVA:HSL/TR00 com aproximadamente 37 nm, correspondendo ao mesmo tamanho apresentado pelo pigmento HSL/TR00 antes de ser disperso no PVA. Este valor igual evidencia a ausência do fenômeno de delaminação/esfoliação do composto na matriz polimérica.

5.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para uma melhor compreensão das propriedades do PVA puro e de seus respectivos compósitos, as superfícies das regiões de fratura dos filmes, foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com um aumento de

10.000 e 20.000 vezes. As micrografias de MEV das superfícies fraturadas de PVA puro são apresentadas na Figura 19.

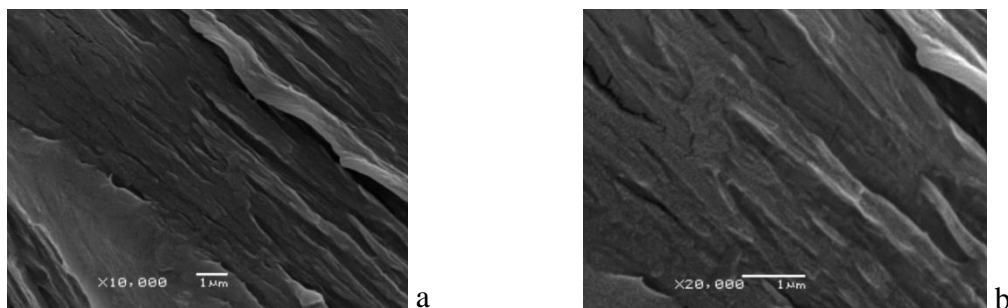


FIGURA 19 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE NA REGIÃO DE FRATURA DO FILME DE PVA PURO. A- AUMENTO DE 10.000X; B- AUMENTO DE 20.000X.

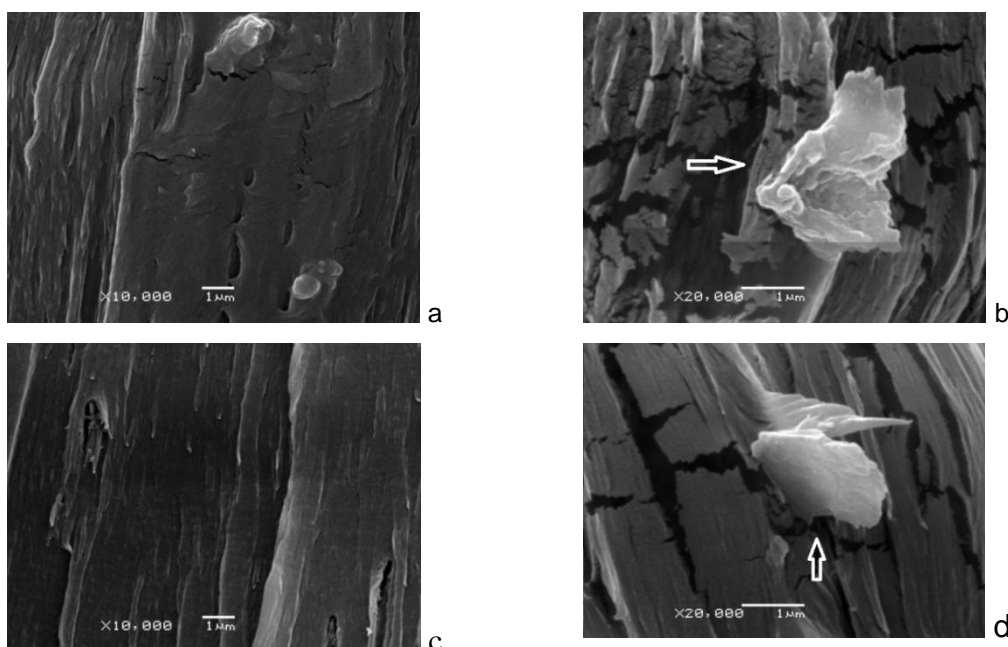


FIGURA 20 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO COMPÓSITO PVA:HSL/TR00. A- PVA:HSL/TR00 COM 0,5% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (B - 20.000X), C- PVA:HSL/TR00 COM 4,0% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (D- 20.000X).

A superfície da fraturada do PVA puro apresenta-se plana e lisa, com leves deformações decorrentes do estiramento sofrido pela amostra durante o ensaio de tração. As imagens da Figura 20 mostram as superfícies das fraturas dos compósitos PVA:HSL/TR00 nas proporções de 0,5% de carga em (a) e (b), e 4,0% de carga em (c) e (d). Nota-se uma morfologia plana na região fraturada, com a presença de cristais com morfologia lamelar característicos do HSL, utilizado

como agente de reforço (indicados com setas). As amostras com o aumento de 20.000X apresentam danos causados pelo feixe do microscópio na matriz polimérica, o que ocasionou o desprendimento de alguns cristalitos durante o ensaio.

As imagens das fraturas dos compósitos PVA:HSL/TR0 investigados por MEV, são mostradas na Figura 21, nas proporções de 0,5% de carga em (a) e (b) e 4,0% de carga em (c). Os filmes apresentam morfologia ondulada na região de rompimento, a matriz polimérica está bem danificada, não sendo possível a visualização de nenhum cristalito de HSL.

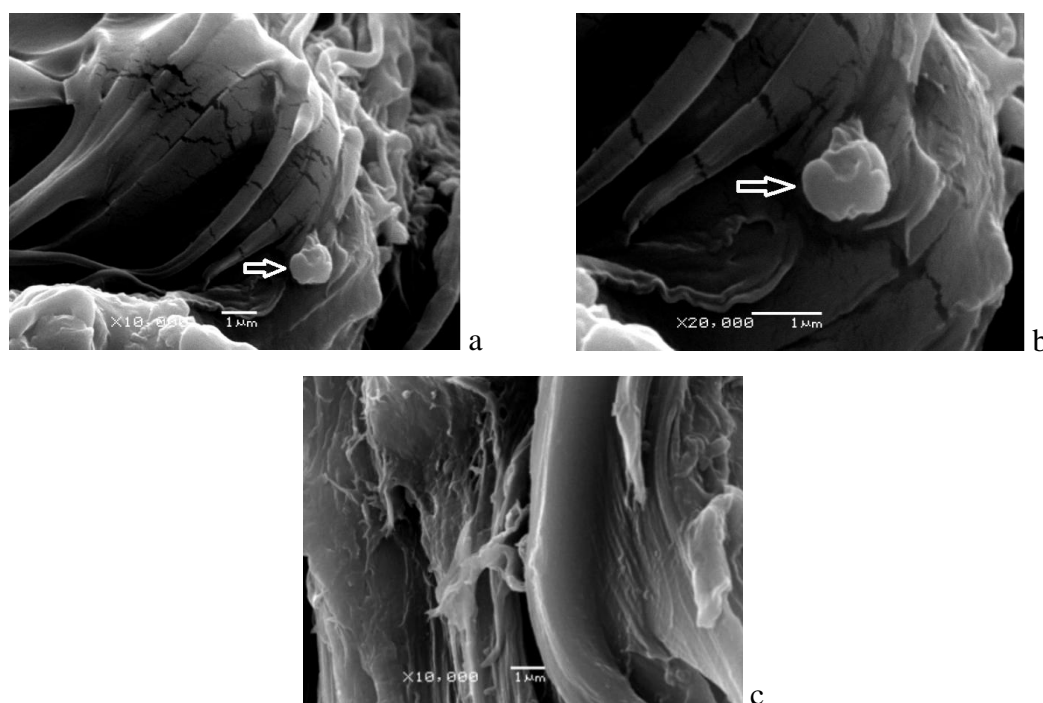


FIGURA 21 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO COMPÓSITO PVA:HSL/TR0. A- PVA:HSL/TR0 COM 0.5% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (B- 20.000X), C) PVA:HSL/TR0 COM 4.0% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X.

5.1.9 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 22 mostra as curvas de DSC (aquecimento = A, esfriamento = B) dos filmes de PVA contendo os hidroxissais intercalados com os corantes aniônicos (A,B = PVA:HSL-TR0) e os dados são sumarizados nas tabelas 2 e 3.

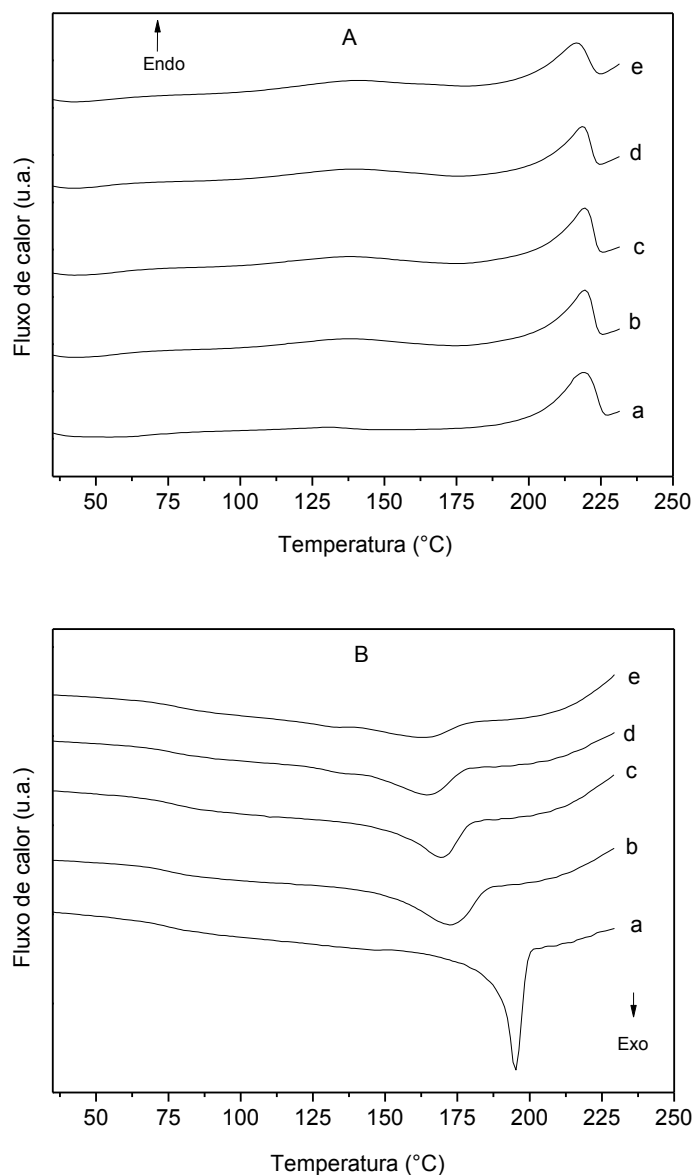


FIGURA 22 - CURVAS DE DSC (AQUECIMENTO = A, ESFRIAMENTO = B) DOS COMPÓSITOS PVA UTILIZANDO COMO CARGA OS HSLs INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS (A,B = HSL-TR0). a= PVA PURO E COMPÓSITOS CONTENDO: b= 0,5%; c= 1%; d= 2%; e= 4% DE CARGA EM RELAÇÃO À MASSA DO PVA.

Observa-se claramente das curvas que os compósitos PVA:HSL-TR0 PVA:HSL-TR00 têm seus picos de fusão dentro na mesma faixa de temperatura de 218,6°C do PVA puro [81], independente do teor de carga e do tipo de pigmento utilizado (tabela 2). As entalpias de fusão, de um modo geral, são gradativamente reduzidas com o aumento de carga (de 33,45 J/g no PVA puro

para 28,75 J/g e 24,7 J/g para os compósitos PVA:HSL-TR0 e PVA:HSL-TR00, respectivamente (Tabela 2).

A Figura 23 mostra as curvas de DSC (aquecimento = C; esfriamento = D) dos filmes de PVA contendo os hidroxissais intercalados com os corantes aniônicos (C,D = PVA:HSL-TR00) e os dados são sumarizados nas tabelas 2 e 3.

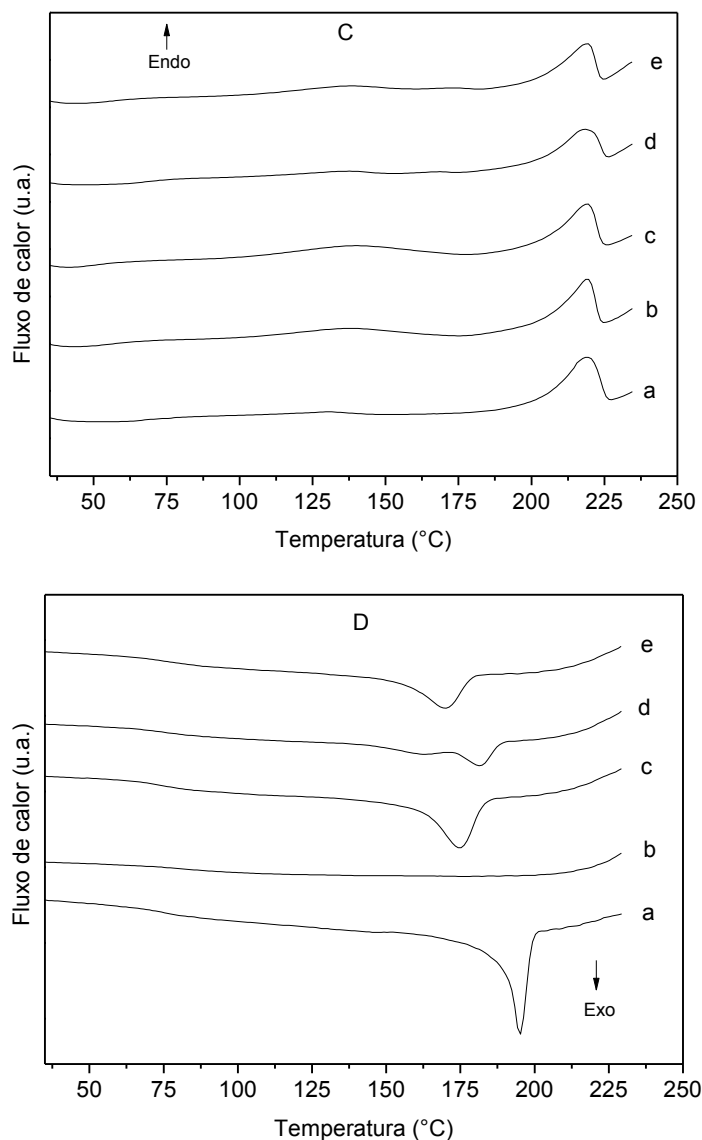


FIGURA 23 - CURVAS DE DSC (AQUECIMENTO = C; ESFRIAMENTO = D) DOS COMPÓSITOS PVA UTILIZANDO COMO CARGA OS HSLs INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS (C,D = HSL-TR00). a= PVA PURO E COMPÓSITOS CONTENDO: b= 0,5%; c= 1%; d= 2%; e= 4% DE CARGA EM RELAÇÃO À MASSA DO PVA.

Durante o ciclo de resfriamento, picos são deslocados para menores temperaturas, tendendo ao estado amorfo principalmente para o compósito PVA:HSL-TR0, onde são esperadas maiores interações da carga com o polímero principalmente pelo seu maior caráter hidrofílico.

No caso do compósito PVA:HSL-TR00, picos de cristalização são deslocados para maiores e menores temperaturas porém mesmo com 4% de carga, a matriz polimérica se encontra com bom índice de cristalinidade, evidenciando uma menor interação entre as fases, como já atestado por difração de raios X (Figura 18).

TABELA 2 - DADOS DE FUSÃO DOS FILMES OBTIDOS POR DSC.

Composto	Início do evento (°C)	Término do evento (°C)	Pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)
PVA Puro	201,9	226,2	218,6	33,45
PVA:HSL-TR00 0,5%	205,4	224,4	218,4	32,36
PVA:HSL-TR00 1,0%	204,2	224,8	218,3	36,23
PVA:HSL-TR00 2,0%	203,3	225,9	217,9	24,40
PVA:HSL-TR00 4,0%	206,4	224,2	218,2	24,70
PVA:HSL-TR0 0,5%	205,4	225,0	218,8	35,34
PVA:HSL-TR0 1,0%	202,9	223,8	217,9	34,37
PVA:HSL-TR0 2,0%	204,0	223,6	218,0	28,18
PVA:HSL-TR0 4,0%	200,5	223,2	216,4	28,75

TABELA 3 – DADOS DE CRISTALIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS POR DSC.

Composto	Início do evento (°C)	Término do evento (°C)	Pico do evento (°C)	Entalpia de cristalização (J/g)
PVA Puro	187,1	200,2	194,8	-52,32
PVA:HSL-TR00 0,5%	nd	nd	nd	nd
PVA:HSL-TR00 1,0%	161,7	182,9	174,5	-33,35
PVA:HSL-TR00 2,0%	174,0	188,2	181,6	-6,36
PVA:HSL-TR00 4,0%	159,6	178,3	169,9	-15,05
PVA:HSL-TR0 0,5%	151,8	184,9	172,3	-31,92
PVA:HSL-TR0 1,0%	152,4	179,2	169,1	-27,42
PVA:HSL-TR0 2,0%	145,4	177,1	164,7	-16,61
PVA:HSL-TR0 4,0%	144,6	178,2	164,0	-13,09

nd = não detectado

O efeito de diminuição do índice de cristalinidade mostra claramente a interação do PVA com o pigmento, diminuindo as possibilidades do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas e

consequentemente formação de regiões cristalinas, além de possíveis processos de oxidação hidrolítica ou termolítica das moléculas do PVA [82].

5.1.10 Propriedades Mecânicas

De modo geral, as cargas inorgânicas deveriam deixar os filmes mais rígidos, aumentando o módulo, a tensão máxima e diminuindo o alongamento. Nos filmes avaliados, devido à capacidade plastificante da água, onde as amostras foram acondicionadas em umidade de 65%, especialmente no caso do PVA, o qual possui macromoléculas polihidroxiladas, o que permite o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre a cadeia polimérica e as moléculas de água, a maioria dos filmes apresenta um baixo efeito de reforço das cargas inorgânicas.

Embora o HSL/TR0 tenha sido delaminado/esfoliado no polímero (Figura 18), esse efeito da carga em valores absolutos se perde devido ao efeito plastificante da água. Esse efeito se torna mais evidente após eliminação da maioria do teor de água, quando as propriedades mecânicas são aumentadas por um fator próximo de 10 [83,84].

Em relação ao valor do Módulo de Young, o PVA com HSL/TR0 apresenta primeiramente decréscimo em seu valor com a carga de 0,5% apresentado redução na propriedade quando comparada com a do PVA puro em 7,12%, após este momento suas propriedades melhoram em termos percentuais atingindo 19,40% de aumento na proporção de 2% de carga. Já o PVA com o composto HSL/TR00 apresentou em 0,5 e 1,0% uma redução em seu valor de módulo atingindo 9,33 e 11,05% respectivamente, porém com 2 e 4% de carga, o resultados obtidos em termos de melhoras percentuais em relação ao PVA puro foram os mais expressivos do trabalho com aumentos de 33,81 e 43,22% respectivamente. A Tabelas 4 e 5 e a Figura 24 mostram os resultados das propriedades mecânicas dos filmes dos compósitos. Para a tensão máxima, quando se utiliza HSL/TR0 como carga, a tensão é diminuída em todas as

proporções atingindo a maior redução na proporção com 4% de carga resultando em 33,89% menor quando comparada com a do PVA puro.

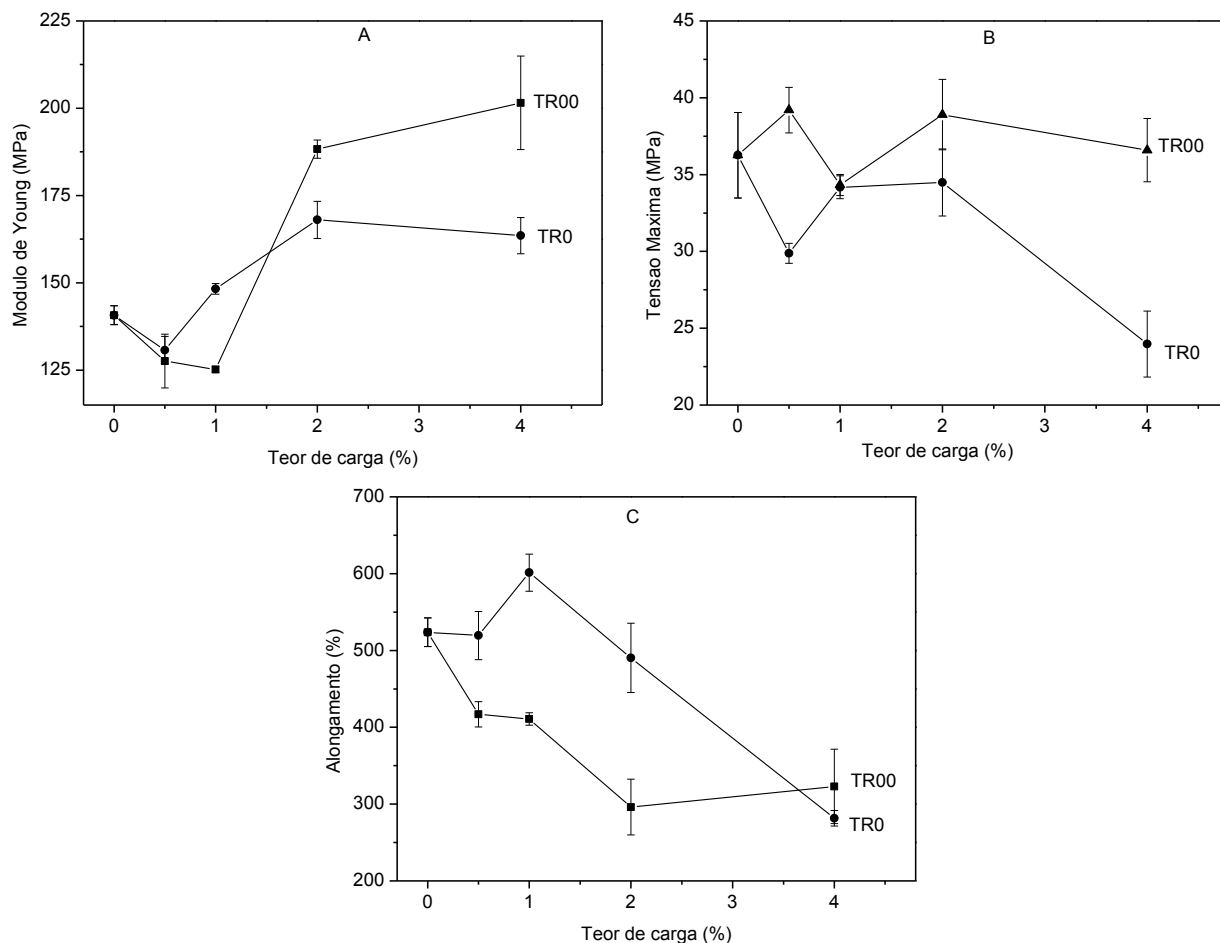


FIGURA 24 – MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B) E ALONGAMENTO (C) DOS FILMES DE PVA COM OS PIGMENTOS LARANJA. TROPAEOLINA 0 (TR0) E TROPAEOLINA 00 (TR00).

TABELA 4 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DOS COMPÓSITOS DE PVA COM OS PIGMENTOS TROPAEOLINA 0 (HSL/TR0) E TROPAEOLINA 00 (HSL/TR00).

Amostras unidade de 65%.	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento máximo (%)
PVA	140,72 ± 27,01	36,26 ± 2,78	523,63 ± 18,67
PVA-0,5%-HSL/TR0	130,70 ± 3,96	29,87 ± 6,51	519,43 ± 31,38
PVA-1%-HSL/TR0	148,28 ± 1,50	34,17 ± 7,43	601,26 ± 24,23
PVA-2%-HSL/TR0	168,03 ± 5,31	34,48 ± 2,18	490,24 ± 45,12
PVA-4%-HSL/TR0	163,53 ± 5,18	23,97 ± 2,14	281,65 ± 10,13
PVA-0,5%-HSL/TR00	127,59 ± 7,68	39,20 ± 1,48	416,92 ± 16,57
PVA-1%-HSL/TR00	125,17 ± 0,90	34,32 ± 0,69	410,71 ± 8,10
PVA-2%-HSL/TR00	188,30 ± 26,18	38,90 ± 2,30	296,12 ± 36,35
PVA-4%-HSL/TR00	201,55 ± 13,39	36,59 ± 2,07	323,03 ± 48,47

TABELA 5 – VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM RELAÇÃO AO PVA PURO.

Amostras umidade de 65%.	Módulo de Young (MPa) %	Tensão máxima (MPa) %
PVA	---	---
PVA-0,5%-HSL/TR0	$-7,12 \pm 3,02$	$-17,62 \pm 21,79$
PVA-1%-HSL/TR0	$5,37 \pm 1,01$	$-5,76 \pm 21,74$
PVA-2%-HSL/TR0	$19,40 \pm 3,16$	$-4,90 \pm 6,32$
PVA-4%-HSL/TR0	$16,20 \pm 3,16$	$-33,89 \pm 8,92$
PVA-0,5%-HSL/TR00	$-9,33 \pm 6,01$	$8,10 \pm 3,77$
PVA-1%-HSL/TR00	$-11,05 \pm 0,71$	$-5,35 \pm 2,01$
PVA-2%-HSL/TR00	$33,81 \pm 13,90$	$7,28 \pm 5,91$
PVA-4%-HSL/TR00	$43,22 \pm 6,64$	$0,91 \pm 5,65$

Já quando se utiliza HSL/TR00 a única porcentagem de carga que tem seu valor diminuído é o de 1%, cujo aumento aparece com 5,35% em relação ao PVA puro nesta umidade. O alongamento é diminuído em quase todas as proporções dos dois compostos utilizados, exceto no composto com HSL/TR0 a 1%, apresentando elasticidade maior que a do PVA puro nas mesmas condições.

5.1.11 Resultados Parciais

Os ânions derivados dos corantes tropaeolina 0 e tropaeolina 00 foram intercalados com sucesso no hidroxissal lamelar de zinco. Devido à restrição do teor de corante aniônico em relação à estequiometria esperada, houve a intercalação dos ânions derivados do corante e co-intercalação de íons hidroxila hidratados (eventualmente também os íons cloreto). Devido às dimensões dos ânions dos corantes, esses definem a distância basal dos compostos. No caso da intercalação da tropaeolina 0, houve uma pequena segregação de uma fase contaminante de hidroxicloreto de zinco, onde somente o íon cloreto hidratado é intercalado.

Após intercalação, os pigmentos laranja foram utilizados como cargas no PVA, obtendo-se filmes transparentes e coloridos, o que atesta a boa dispersão dos compostos lamelares no polímero. Os dois pigmentos apresentaram diferentes comportamentos após dispersão no polímero, no caso da tropaeolina 0 foram quase que totalmente delaminados (esfoliados), enquanto que no caso da

tropaeolina 00, a estrutura permaneceu intacta, como atestado pelas medidas de difração de raios X. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior caráter hidrofílico da TR0 em relação à TR00, que se apresenta mais hidrofóbica, desta forma interagindo menos com o PVA.

As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas e diferentes comportamentos foram observados para a intercalação dos dois corantes, o que atesta diferentes interações do PVA com a lamela do hidroxissal lamelar.

5.2 HIDROXISSAIS LAMELARES INTERCALADOS COM ALARANJADO II (AII) E ALARANJADO DE METILA (AM).

5.2.1 Difractometria de raios X

A Figura 25 mostra os padrões de difração de raios X dos sais de sódio dos corantes puros, no caso o Alaranjado II em (A) e o Alaranjado de Metila em (B), e também do hidroxissal lamelar de zinco intercalado com os mesmos corantes (HSL/corante).

Para ter certeza de que os compostos adotaram a estrutura do hidróxido nitrato de zinco ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [40], picos não basais característicos foram detectados na região de 33° (em 2θ) indicados como (002) e (021) nos padrões de difração de raios X em ambas as amostras (Figura 25).

Nota-se que em todos os padrões de DRX que os corantes aniônicos foram intercalados com sucesso na estrutura do HSL de zinco, apresentando distâncias basais de 22,49 Å e 23,82 Å para o alaranjado II (AII) e alaranjado de metila (AM), respectivamente. A expansão, no caso de síntese direta e usando o AII como ânions é quase idêntica ao valor obtido para a síntese reação de troca (22,38 Å) [36], mostrando que o mesmo arranjo é obtido em ambos os procedimentos.

As distâncias para ambos os corantes correspondem às expansões basais de 12,49 Å (AII) e 13,82 Å (AM), respectivamente (distância basal – 4,8 Å da espessura da lamela da brucita + 2,6 Å x 2, atribuídos aos tetraedros de zinco em ambos os lados da lamela). Como o tamanho estimado dos ânions é de 16,7 Å

[85] e 12,95 Å [77] para o alaranjado de metila e alaranjado II respectivamente, sugere-se que em ambos os casos, uma única camada da espécie aniônica é alocada inclinada em um arranjo de uma camada interdigitalizada. No caso do alaranjado II, como o valor experimental está de acordo com o valor teórico ($22,49 \text{ Å}$ contra $22,95 \text{ Å}$ ($12,95 + 4,8 + 2,6 \times 2$)), o arranjo é provável que ocorra com os grupos eletrostáticos sulfonato interagindo com o zinco tetraédrico em ambos os lados da lamela como mostra a Figura 26.

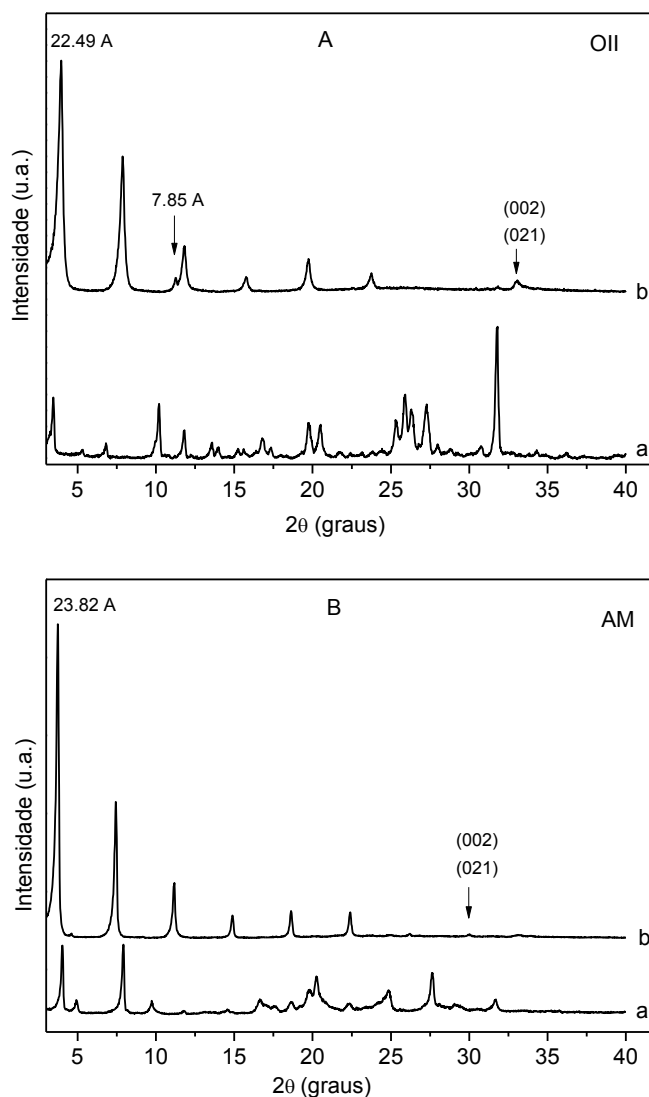


FIGURA 25 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (A) E APÓS INTERCALAÇÃO NO HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO (B). SENDO ALARANJADO II (A) E ALARANJADO DE METILA (B).

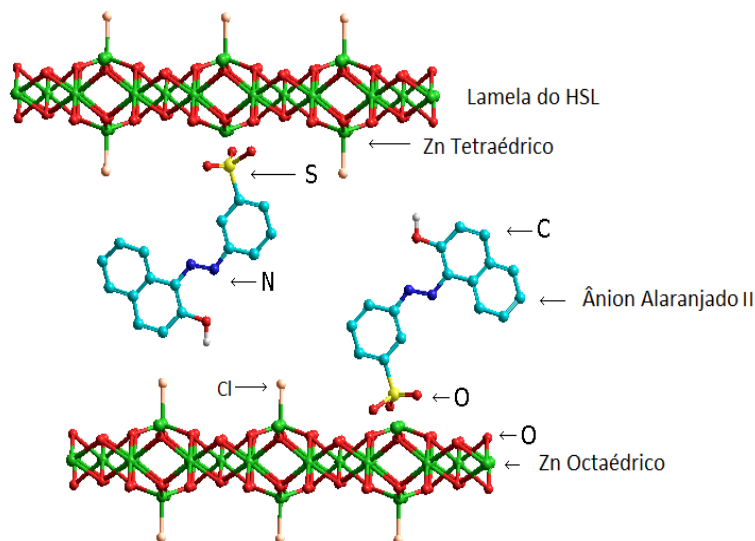


FIGURA 26 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION ALARANJADO II, ENTRE AS LAMELAS DO HSL DE ZINCO. OS HIDRÓGENIOS FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Quanto ao alaranjado de metila, o valor experimental não combina com o valor teórico (23,82 Å contra 26,70 Å (quando são considerados 2 átomos de zinco tetraédricos) ou ainda 21,5 Å quando ocorrem as ligações na superfície plana das lamelas. É esperado que os ânions sulfonato orientados de forma inclinada no arranjo formem uma camada de forma interdigitalizada, como apresentado na Figura 27. Quando o alaranjado de metila foi intercalado em hidróxidos duplos lamelares, uma distância basal de 24,2 Å [86] e 24,3 Å [86] foi observada na forma hidratada e 21,5 Å [86] na forma anidra, sendo semelhante ao alaranjado II, 23,7 Å [77] e 22,2 Å [87]. Devido à menor quantidade estequiométrica do corante aniônico usado na síntese, o excesso do corante não intercalado foi lixiviado em soluções de lavagem, nos padrões de difração de raios X do alaranjado de metila, a presença de hidroxicloreto de zinco foi detectada no composto HSL/AII, como indicado por uma seta em 7,85 Å na figura 25A. Os corantes puros não foram detectados nos pigmentos (HSL/corante).

Utilizando-se da Equação de Scherrer, também foi possível calcular o tamanho dos domínios cristalinos na direção basal dos pigmentos HSL/AII e HSL/AM. Os valores de obtidos para os HSLs foram de aproximadamente 26 nm

para o pigmento HSL/AII e de 45 nm para o HSL/AM. A partir destes valores pode-se afirmar que estes pigmentos ao serem incorporados ao polímero, mesmo não sendo delaminados/esfoliados, constituem um nanocompósito polimérico, já que os valores obtidos, apresentam dimensões menores que 100 nm.

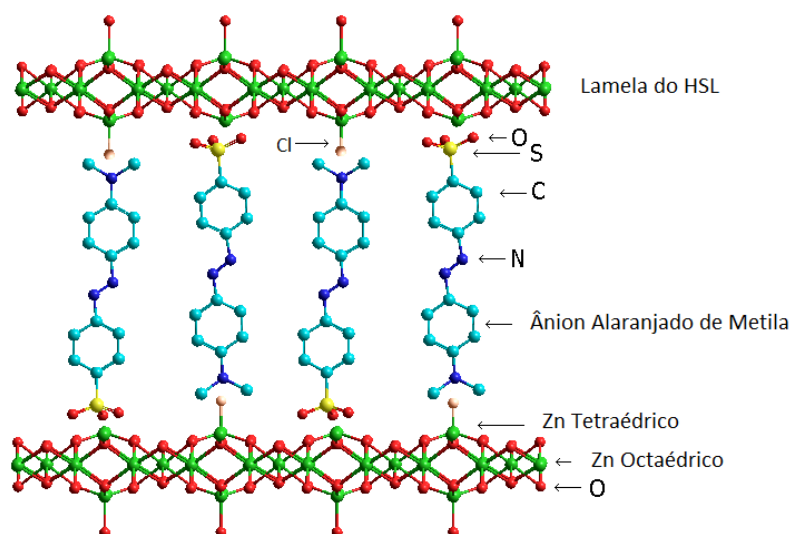


FIGURA 27 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION ALARANJADO DE METILA, ENTRE AS LAMELAS DO HSL DE ZINCO. OS HIDROGÊNIO FORAM REMOVIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Em geral, a intercalação não afeta significativamente as vibrações principais dos corantes aniônicos intercalados, somente aqueles que estão diretamente envolvidos com a interação com as camadas hospedeiras. Para o alaranjado de metila e alaranjado II após intercalação, as observações principais são a mudança de algumas bandas, especialmente aquelas associadas a grupos sulfonato, mas algumas diferenças foram observadas para ambos os corantes [77, 78,86-88].

A Figura 28 mostra os espectros de FTIR dos sais de sódio dos corantes puros (a) e HSLs intercalados com os corantes (b).

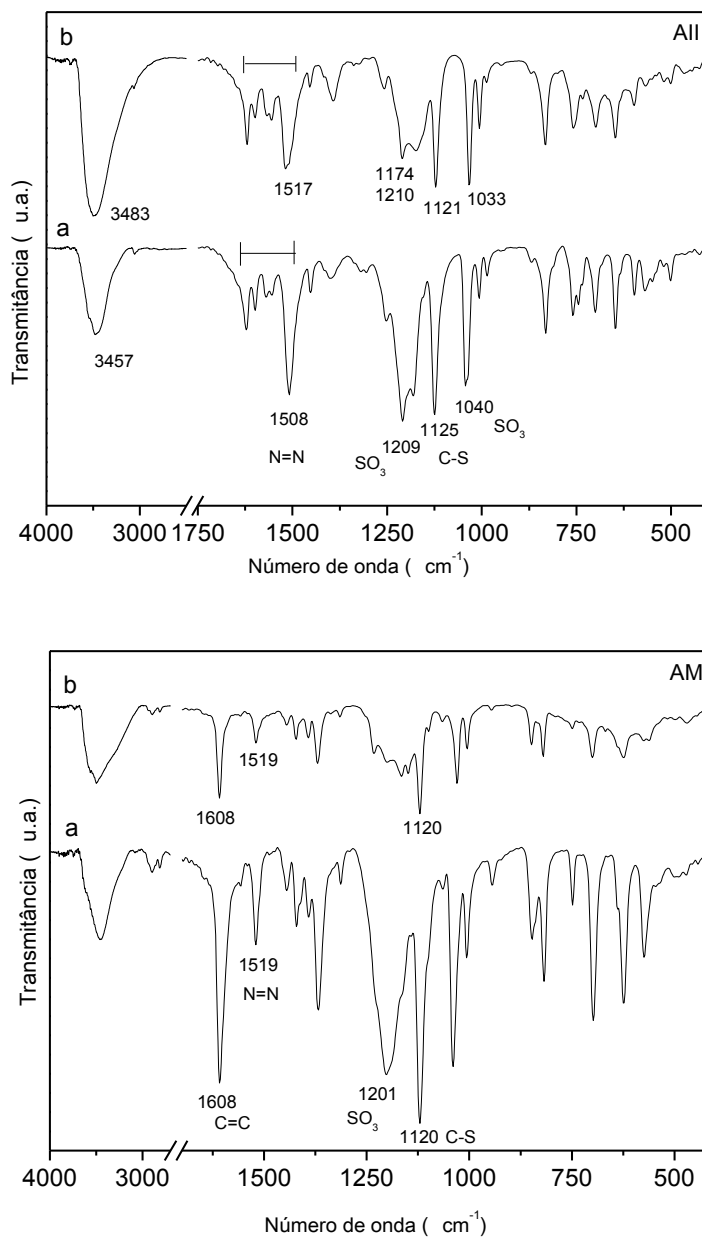


FIGURA 28 - ESPECTROS DE FTIR DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES (A) E HSLs INTERCALADOS COM OS ÂNIONS DOS CORANTES (B).

Para o sal de sódio alaranjado II e HSL/AII, o estiramento assimétrico dos grupos sulfonato de 1209 (ombro em 1181 cm^{-1}) é dividida em duas bandas na região de 1210 e 1174 cm^{-1} e a banda simétrica do mesmo grupo é deslocada de 1040 para 1033 cm^{-1} . A banda centrada em 1125 cm^{-1} , atribuído à ligação C-S do grupo sulfonato anel aromático, é ligeiramente deslocado para 1121 cm^{-1} . A

proporção de intensidade das bandas é alterada após intercalação, que é claramente visível na região de 1250-1600 cm^{-1} [89]. Mostrando assim que o corante All apresenta tautomerismo do corante sal de sódio nas formas azo/hidrazona, não sendo possível determinar em qual forma real o ânion derivado do corante se apresenta no composto.

Para o sal de sódio alaranjado de metila e HSL/AM [78,87], as bandas assimétricas dos grupos sulfonato em 1201 cm^{-1} (ombro em 1164 cm^{-1}) dividido em uma banda larga e a banda simétrica do mesmo grupo funcional em 1038 cm^{-1} é deslocada para 1030 cm^{-1} . A banda com 1120 cm^{-1} , atribuída à ligação C-S do anel aromático de grupos sulfonato permaneceram na mesma posição após a intercalação. A banda em 1608 cm^{-1} é atribuída à ligação C=C do anel de benzeno. Para ambos os corantes e pigmentos, as bandas na região de 3400-3500 cm^{-1} são atribuídas a moléculas de água fisissorvida/intercalada e na região de 850-400 cm^{-1} , para os modos de vibração de Zn-O, Zn-O-Zn e O-Zn-O, além do anel de benzeno. Este comportamento sugere que os diferentes corantes têm diferentes interações com as lamelas do HSL e/ou moléculas de água.

5.2.3 Análise térmica

A Figura 29 mostra as curvas de análise térmica (TGA/DTA) dos HSL intercalados com os corantes aniônicos. No caso de HSL/All, três perdas de massa foram observadas desde a temperatura ambiente até 280 °C (associada a três picos endotérmicos centrados em 102, 182 e 238 °C), atribuídas à remoção das moléculas de água fisissorvida e intercalada. Dois principais picos exotérmicos foram observados em 414 e 476 °C, atribuídos à oxidação da matéria orgânica, desidroxilação do hidroxissal lamelar e formação de ZnO, como confirmado por DRX (não mostrado). Foi impossível determinar a fórmula aproximada dos compostos a partir dos dados TGA, associado com a determinação quantitativa do teor de corante por espectroscopia UV-Vis (após abertura com ácido das amostras). Devido à contaminação de HSL/All com hidróxicloreto de zinco, a fórmula é somente estimada, porém concorda

razoavelmente com apenas um dos sítios tetraédricos ocupados pela espécie de corante aniônico e o outro por ânions cloreto ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{AlI})_{0.96}(\text{Cl})_{1.04} \cdot 5.4 \text{H}_2\text{O}$).

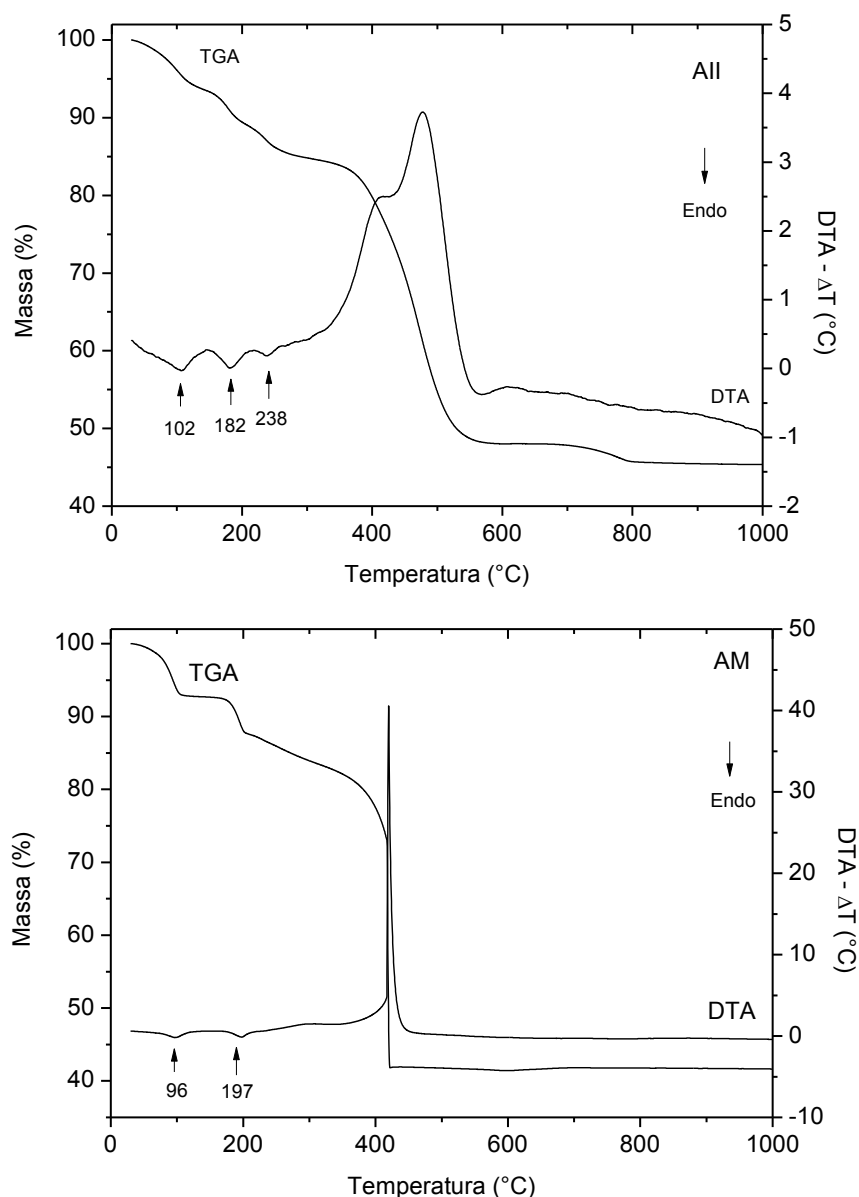


FIGURA 29 – CURVAS DE TGA/DTA PARA OS HSLs INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS ALARANJADO II (AII) E ALARANJADO DE METILA (AM).

No caso de HSL/AM, duas perdas de massa foram observadas desde a temperatura ambiente até 305 °C (associada a dois picos endotérmicos em 96,2 e 197 °C), atribuídas à remoção de moléculas de água fisissorvida e intercalada. Um pico principal exotérmico foi observado em 420 °C, atribuído à oxidação da matéria orgânica, desidroxilação do hidroxissal lamelar e formação de ZnO, como

confirmado por DRX (não mostrado). A partir dos dados TGA, associado com a determinação quantitativa do teor de corante por espectroscopia UV-Vis (após tratamento ácido das amostras), a seguinte formulação foi estimada: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{AM})_{1.06}(\text{Cl})_{0.94} \cdot 8.8 \text{ H}_2\text{O}$, onde aproximadamente somente um dos sítios tetraédricos também é ocupado pela espécie de corante aniônico.

5.2.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

A Figura 30 mostra medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, dos HSL intercalados com os corantes aniônicos.

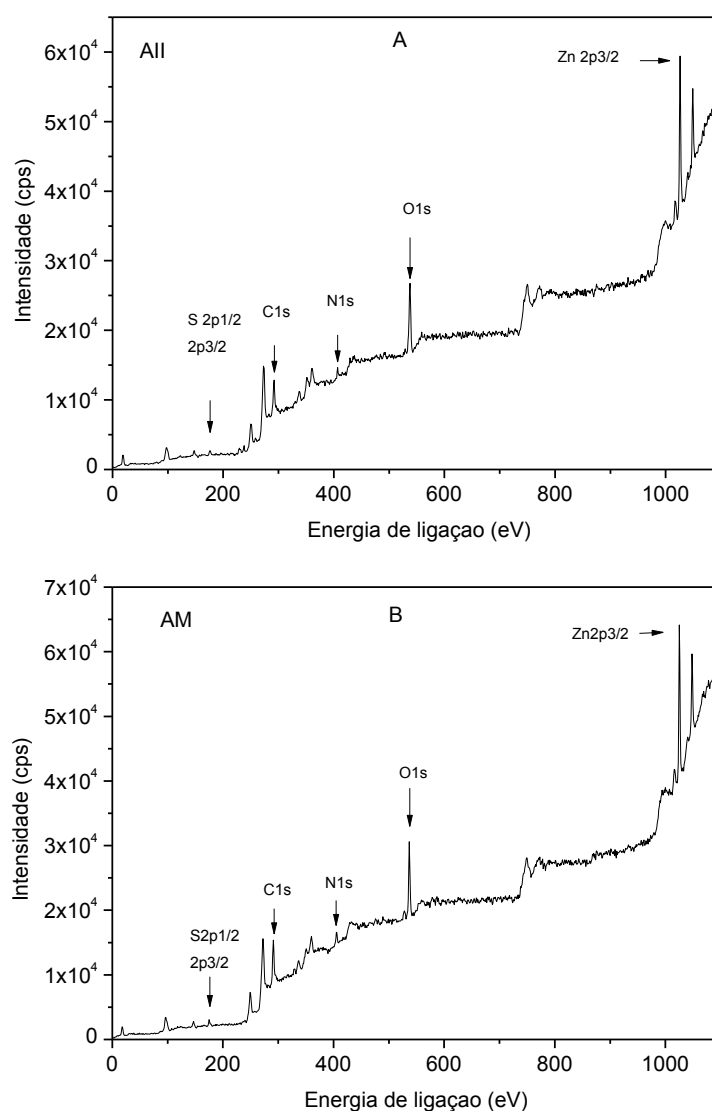


FIGURA 30 – ESPECTROS DE XPS DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO HLS/CORANTE. SENDO ALARANJADO II (A) E ALARANJADO DE METILA (B).

Nas amostras avaliadas, picos para os elementos S, C, N, O e Zn foram observados, porém como o XPS é uma técnica de superfície e como os limites de detecção para o N e S são baixos, foi impossível realizar qualquer tipo de quantificação.

5.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva

A Figura 31 apresenta o perfil e o mapa químico da amostra por espectroscopia por dispersão em energia (EDS).

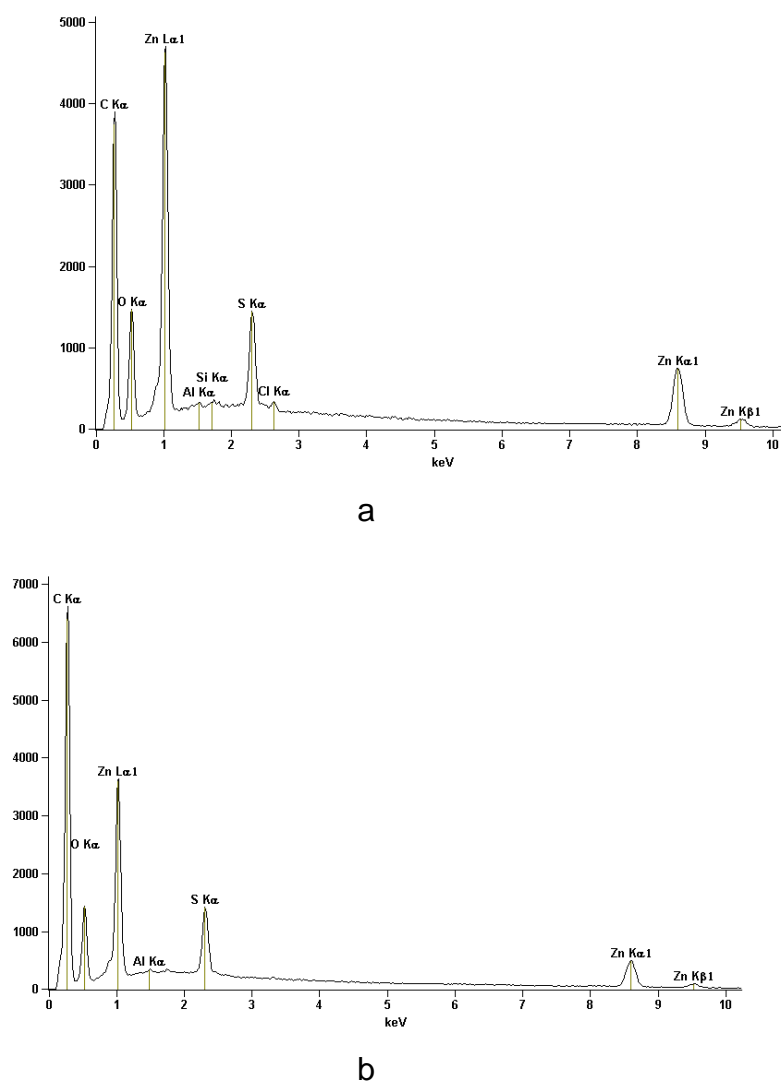


FIGURA 31 - ESPECTRO DE EDS DO COMPOSTO HSL/AII EM A- E HSL/AM EM B-

Através dela tem-se a constituição química dos dois pigmentos em questão, onde a presença de elementos como Zn, S, C, O, estão evidenciadas. Estes resultados estão de acordo com os dados de composição química dos pigmentos que foram apresentados no trabalho.

5.2.6 Caracterização dos filmes de PVA com HSL/corantes (All,AM)

Após intercalação, os pigmentos laranja foram utilizados como cargas no PVA, obtendo-se filmes transparentes e coloridos, como mostrado pela Figura 32 e Figura 33.

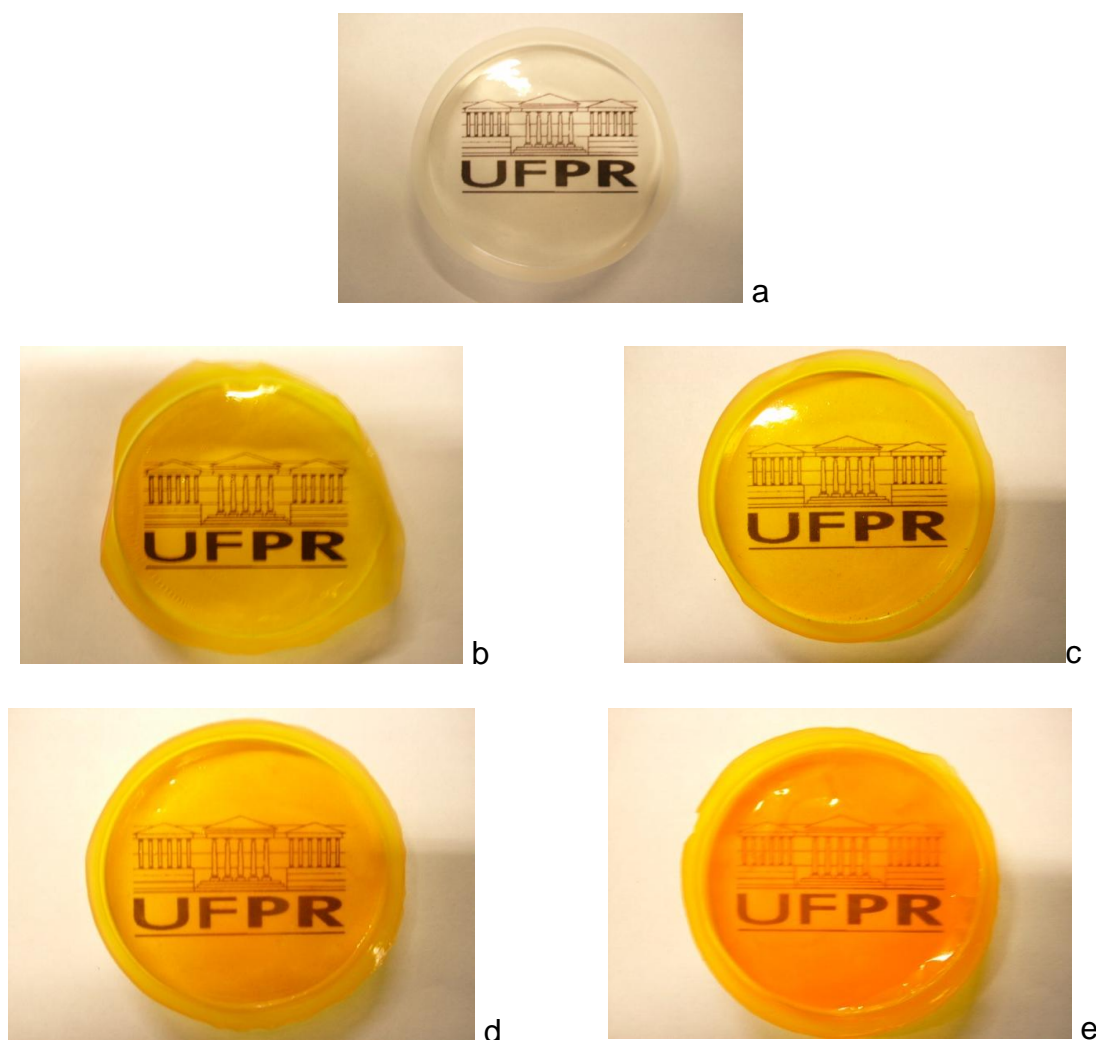


FIGURA 11 – FILMES DE PVA COM HSL/AM NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: A) 0% (PVA) B) 0,5%, C) 1,0%, D) 2,0% E E) 4,0%.

Os filmes compósitos PVA:HSL/AlI, transparentes e coloridos são apresentados na Figura 33.

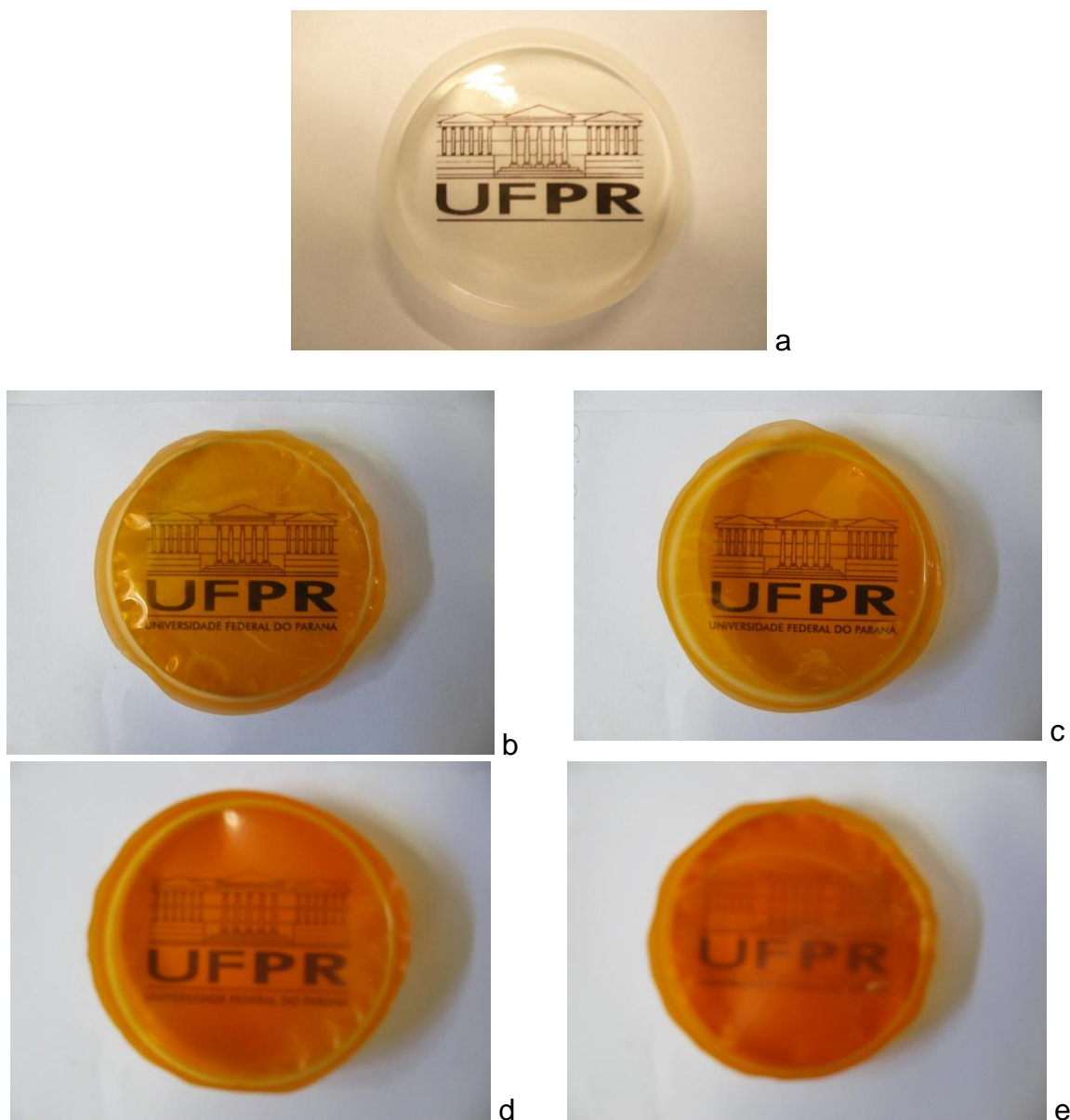


FIGURA 33 – FILMES DE PVA COM HSL/AlI NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: A) 0% (PVA) B) 0,5%, C) 1,0%, D) 2,0% E E) 4,0%.

5.2.7 Difratoformas de raios X

Os difratogramas de raios X dos filmes de PVA com HSL/corantes (AlI, AM), são apresentados na figura 34.

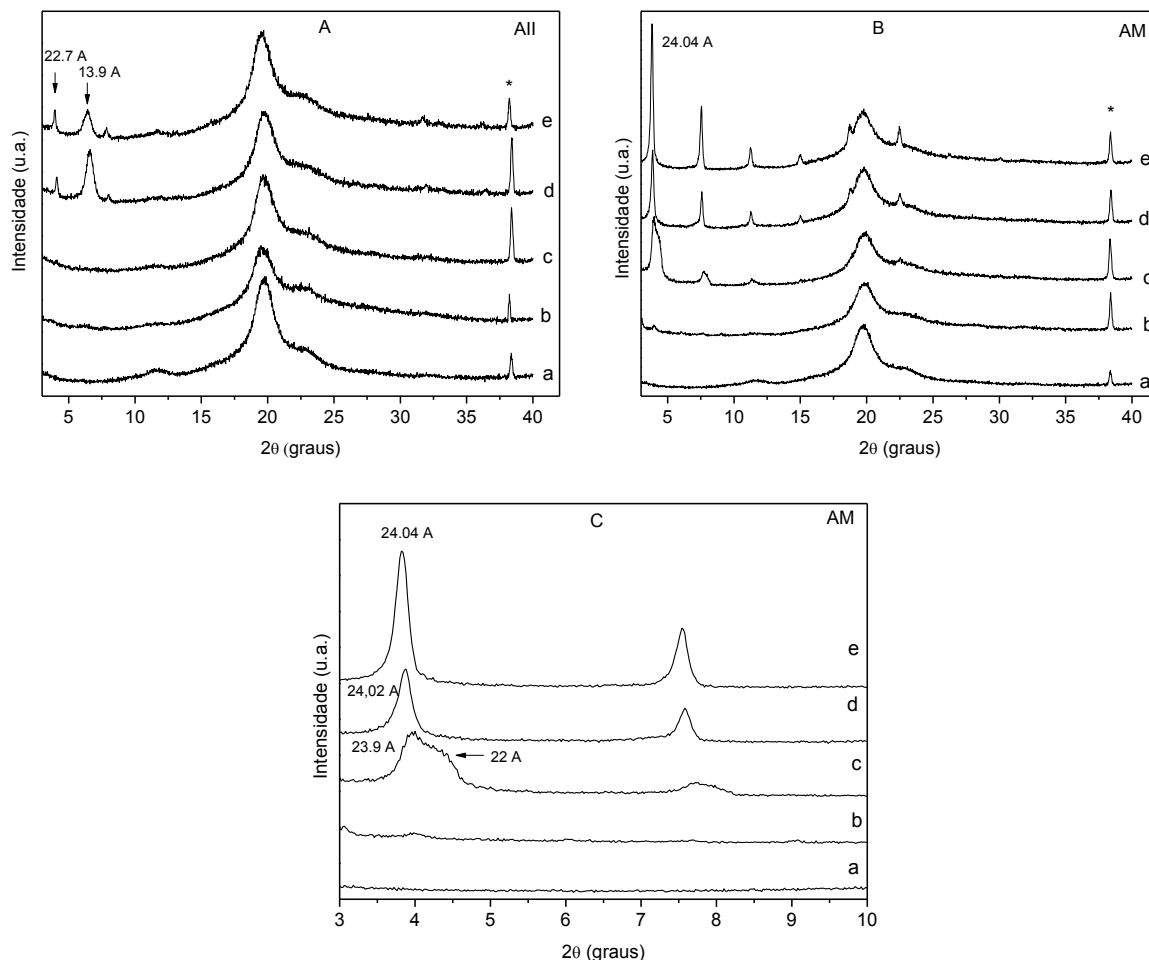


FIGURA 34 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PVA COM OS HIDROXISSAIS LAMELARES DE ZINCO, INTERCALADOS COM OS CORANTES ANIÔNICOS. PVA PURO (A) E PVA-X%-HSL/CORANTE (0.5% (B); 1% (C); 2% (D) E 4% (E)). A= PVA-X%-HSL/AlI; B= PVA-X%-HSL/AM; C= EXPANSÃO DE B NA REGIÃO DE 3 A 10°(2θ); * = PORTA-AMOSTRA DE AL.

Nos padrões de difração de raios X de PVA puro, um pico largo centrado em torno de 20 ° (em 2θ) e um ombro na região de 22,5 ° (em 2θ) são observados, correspondente aos planos 01/10 e 101 típicos da estrutura cristalina do PVA atático [90]. Nos filmes PVA:HSL/corante, a mesma sequência de picos de difração do PVA são observados juntamente com a presença de picos da carga, seja delaminada/esfoliada ou quase intacta.

No caso PVA:HSL/AlI (Figura 34A), apenas na concentração de 2%, um pequeno pico é observado em 22,7 Å, juntamente com um pico em 13,9 Å, atribuído à intercalação das moléculas de PVA entre as camadas HSL [91,92]. Esta observação leva-se a concluir que o pigmento HSL/AlI se apresenta

delaminado/esfoliado na matriz de PVA. No caso do PVA:HSL/AM (Figura 34B), os picos do pigmento já são observados com 0,5% de carga (24,04 Å). Na concentração de 1% (Figura 34C), o pico basal é dividido em dois picos largos com 22 Å e 23,9 Å, convergindo para o valor de 24,04 Å, apenas em 4%. O valor em 4% é um pouco maior do que aqueles obtidos para o pigmento puro (Figura 25B). A manutenção da estrutura do composto HSL/AM na matriz de PVA dificulta o processo de delaminação/esfoliação. Essa interação diferente já foi detectada por DRX (Figura 25) e análise de FTIR (Figura 28).

O cálculo do tamanho dos domínios cristalinos na direção basal, que pode ser obtido pela Equação de Scherrer, mostrou valores de 41 nm para o compósito PVA:HSL/AM e 12 nm para o PVA:HSL/AlI. Tendo como base os valores obtidos pelos pigmentos HSL/AM com 45 nm e o HSL/AlI 26 nm, pode-se dizer que houve uma delaminação parcial do pigmento no compósito polimérico com AM e uma alta delaminação obtida para o pigmento no compósito polimérico com AlI.

5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

O compósito de PVA reforçado com HSL/AlI é apresentado nas micrografias da Figura 35, com as proporções de carga de 0.5% na (Figura 35a e 35b) e com 4.0% de carga (Figura 35 c e d). Nestas superfícies, podem ser observados cristalitos do HSL aderidos na matriz do PVA (indicados com setas), e fendas referentes provavelmente, ao arrancamento dos cristalitos da estrutura. A superfície apresenta-se lisa, e com deformações nas regiões onde se encontram os cristalitos, bem como nas fendas produzidas na ausência dos mesmos. Tem-se nas imagens com aumento de 20.000X, os danos na matriz, causados pelo feixe do microscópio.

Já para o compósito PVA:HSL/AM, as micrografias das análises realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostradas na Figura 36, com as proporções de 0.5% de carga nas imagens (a) e (b), e 4.0% de carga, nas imagens (c) e (d) respectivamente.

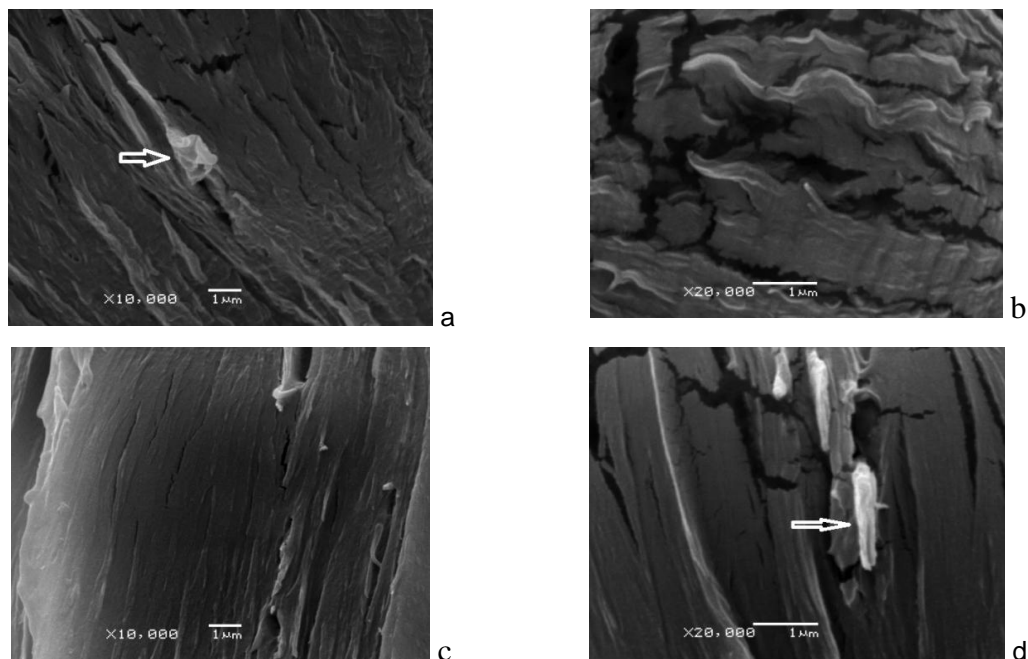


FIGURA 35 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO COMPOSITO PVA:HSL/AII. A- PVA:HSL/AII COM 0.5% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (B- 20.000X), C- PVA:HSL/AII COM 4.0% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (D- 20.000X).

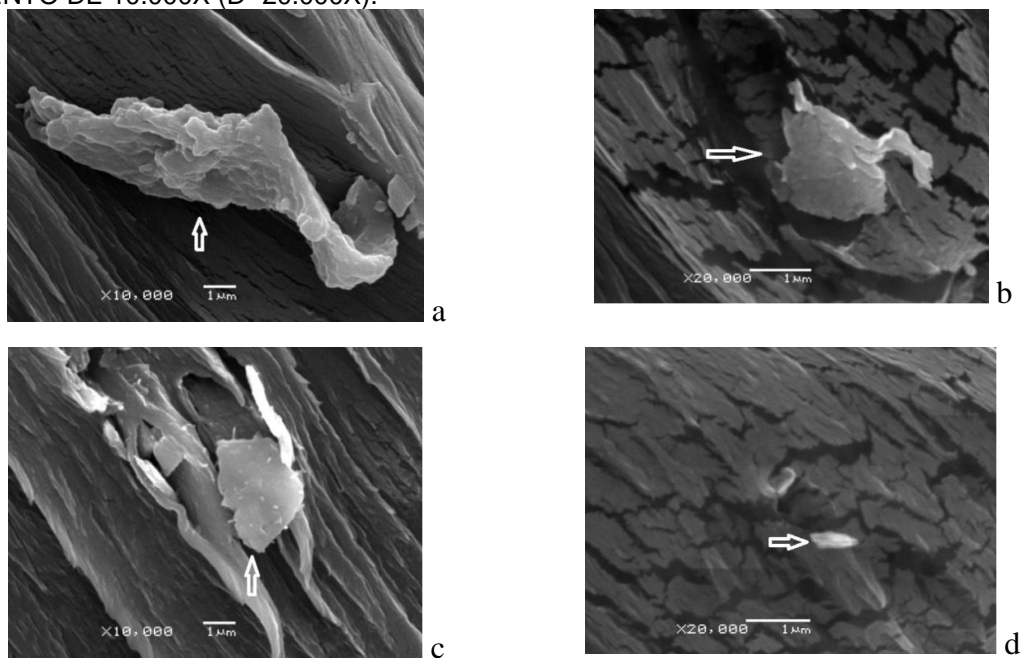


FIGURA 36 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO DE FRATURA DO COMPOSITO PVA:HSL/AM. A- PVA:HSL/AM COM 0.5% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (B- 20.000X), C- PVA:HSL/AM COM 4.0% DE CARGA, AUMENTO DE 10.000X (D- 20.000X).

Nota-se que nas duas proporções, são observados cristalitos do HSL cravados na estrutura polimérica, a morfologia apresentada é de uma superfície irregular, causada pela propagação das fendas que resultaram na fratura do filme.

5.2.8 Propriedades Mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas são observados nas Tabelas 6 e 7 e na Figura 37.

TABELA 06– PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DOS COMPÓSITOS DE PVA COM OS PIGMENTOS ALARANJADO II (AII) E ALARANJADO DE METILA (AM), COM UMIDADES DE 43 E 65% RESPECTIVAMENTE.

Amostras com umidade de 43%	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento máximo (%)
PVA	1650,14 ± 3,64	78,81 ± 8,82	83,23 ± 0,17
PVA-0,5%-HSL/AII	1681,03 ± 14,87	88,61 ± 2,21	79,49 ± 6,49
PVA-1%-HSL/AII	1792,24 ± 63,37	87,38 ± 3,96	38,27 ± 5,51
PVA-2%-HSL/AII	1617,87 ± 202,79	80,13 ± 4,07	22,75 ± 15,36
PVA-4%-HSL/AII	2031,42 ± 96,90	84,42 ± 4,49	7,60 ± 0,07
PVA-0,5%-HSL/AM	1200,11 ± 82,84	50,81 ± 2,76	83,25 ± 0,01
PVA-1%-HSL/AM	1415,84 ± 191,43	65,00 ± 11,13	83,24 ± 0,11
PVA-2%-HSL/AM	1175,23 ± 80,96	58,33 ± 9,10	83,24 ± 0,02
PVA-4%-HSL/AM	1411,12 ± 29,70	60,36 ± 9,21	83,24 ± 0,09
Amostras com umidade de 65%	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento máximo (%)
PVA	140,72 ± 27,01	36,26 ± 2,78	523,63 ± 18,67
PVA-0,5%-HSL/AII	157,94 ± 6,27	40,75 ± 1,24	434,24 ± 8,35
PVA-1%-HSL/AII	144,77 ± 1,24	40,73 ± 0,38	419,95 ± 13,14
PVA-2%-HSL/AII	156,58 ± 16,62	37,35 ± 0,57	342,00 ± 13,95
PVA-4%-HSL/AII	161,20 ± 10,03	36,88 ± 0,93	318,36 ± 9,56
PVA-0,5%-HSL/AM	100,15 ± 4,14	37,36 ± 0,61	414,42 ± 14,10
PVA-1%-HSL/AM	118,92 ± 14,00	39,80 ± 1,36	419,66 ± 6,34
PVA-2%-HSL/AM	129,58 ± 6,85	34,27 ± 2,31	283,34 ± 8,06
PVA-4%-HSL/AM	124,47 ± 6,92	31,88 ± 1,46	382,66 ± 18,19

Os valores dos módulo de Young, tensão máxima e alongamento dos filmes e respectivas médias e desvios padrão, correspondente à média de cinco amostras testadas para cada amostra do compósito PVA/corante.

O efeito do módulo de melhorar a força pode ser atribuído à elevada rigidez da carga inorgânica delaminada/esfoliada como atestado por DRX (Figura 34A),

pela boa adesão interfacial entre as moléculas polihidroxiladas do PVA e as lamelas hidroxiladas do HSL e, conseqüentemente, restrições à circulação macromolecular durante o alongamento das amostras.

TABELA 7 – VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM RELAÇÃO AO PVA PURO, AMOSTRAS COM UMIDADE DE 43 E 65% (AII E AM).

Amostras com umidade de 43%	Módulo de Young (MPa) %	Tensão máxima (MPa) %
PVA	---	---
PVA-0,5%-HSL/AII	$1,87 \pm 0,88$	$12,43 \pm 2,49$
PVA-1%-HSL/AII	$8,61 \pm 3,53$	$10,87 \pm 4,53$
PVA-2%-HSL/AII	$-1,95 \pm 12,53$	$1,67 \pm 5,07$
PVA-4%-HSL/AII	$23,10 \pm 4,77$	$7,11 \pm 5,31$
PVA-0,5%-HSL/AM	$-27,27 \pm 6,90$	$-35,52 \pm 5,43$
PVA-1%-HSL/AM	$-14,19 \pm 13,52$	$-17,52 \pm 17,12$
PVA-2%-HSL/AM	$-28,77 \pm 6,88$	$-25,98 \pm 15,60$
PVA-4%-HSL/AM	$-14,48 \pm 2,10$	$-23,41 \pm 15,25$
Amostras com umidade de 65%	Módulo de Young (MPa) %	Tensão máxima (MPa) %
PVA	---	---
PVA-0,5%-HSL/AII	$12,23 \pm 3,96$	$12,38 \pm 3,04$
PVA-1%-HSL/AII	$2,87 \pm 0,85$	$12,32 \pm 0,93$
PVA-2%-HSL/AII	$11,27 \pm 10,61$	$3,00 \pm 1,52$
PVA-4%-HSL/AII	$14,55 \pm 6,22$	$1,70 \pm 2,52$
PVA-0,5%-HSL/AM	$-28,83 \pm 4,13$	$3,03 \pm 1,63$
PVA-1%-HSL/AM	$-15,49 \pm 11,77$	$9,76 \pm 3,41$
PVA-2%-HSL/AM	$-7,91 \pm 5,28$	$-5,48 \pm 6,74$
PVA-4%-HSL/AM	$-11,54 \pm 5,55$	$-12,07 \pm 4,57$

Propriedades reduzidas podem ser atribuídas às piores condições de dispersão do HSL/corante como observado na Figura 35B, C, aglomeração da carga, especialmente em maior concentração e criação de defeitos, o que acaba por prejudicar os ensaios de tração. Esses defeitos são gerados pela distribuição não homogênea da carga no PVA e também são responsáveis pelo maior desvio padrão durante a análise do compósito PVA:HSL/AM, especialmente quando tensão máxima é considerada. Devido ao efeito plastificante da água, as amostras com maior umidade (65%), independente da qualidade da dispersão das cargas, aumentaram seus valores de alongamento, se tornando mais elásticas e apresentando melhoras no módulo somente em relação ao PVA em todas as

proporções do HSL/AII, sendo as cargas de 0,5 e 4,0% com os maiores aumentos, com 12,23 e 14,55%. O composto PVA: HSL/AM apresentou uma diminuição em relação ao PVA puro em todas as proporções de carga, atingindo 28,83% com 0,5% de carga e 15,49% com 1,0%.

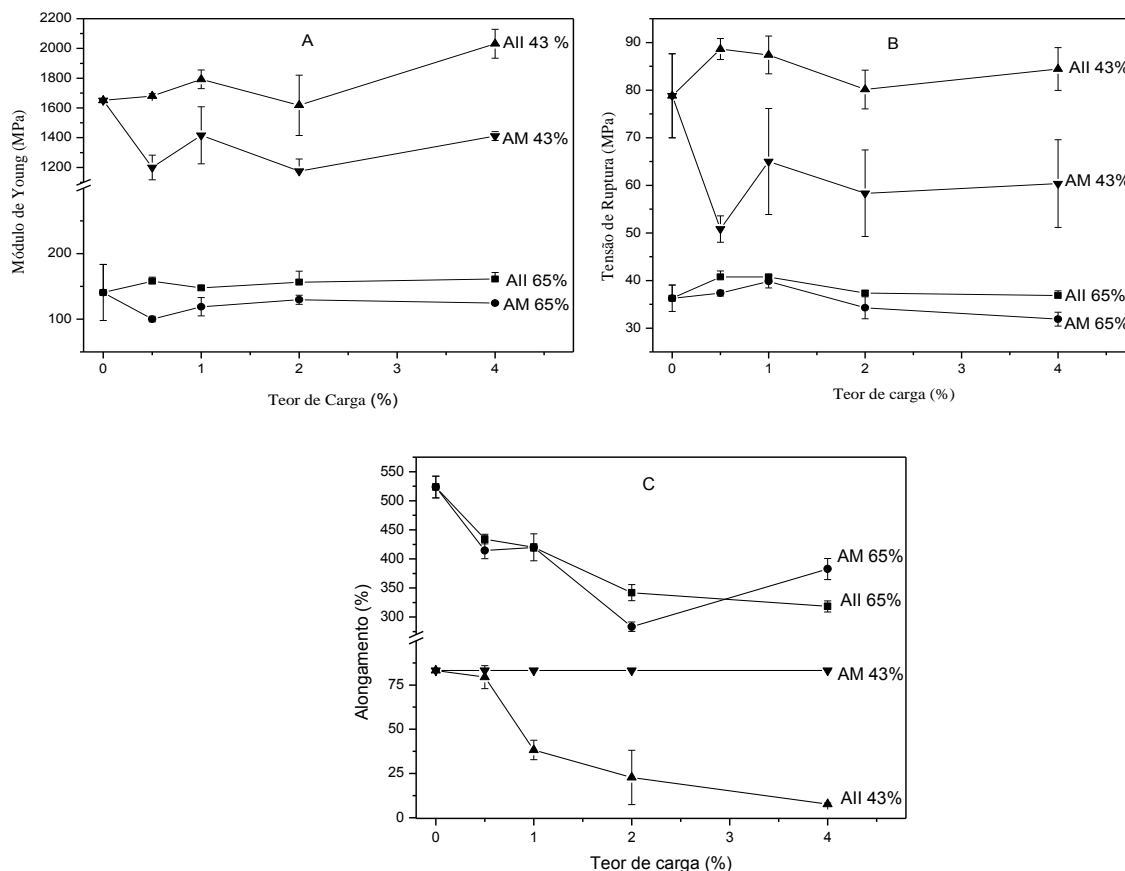


FIGURA 37 – MÓDULO DE YOUNG (A), TENSÃO MÁXIMA (B) E ALONGAMENTO (C) DOS FILMES DE PVA COM OS PIGMENTOS LARANJA. ALARANJADO II (AII) E ALARANJADO DE METILA (AM), COM UNIDADES DE 43 E 65% RESPECTIVAMENTE

No que diz respeito à tensão máxima, as propriedades tiveram um aumento em todas as porcentagens de carga do composto HSL/AII, com valores de 12,38% em 0,5% de carga e 12,32% em 1,0% de carga. Com relação ao pigmento HSL/AM as cargas de 0,5 e 1,0% apresentaram aumentos, já com 2 e 4% houve queda de 5,48 e 12,07% em relação ao PVA puro.

Para os filmes armazenados em 43% de umidade, devido ao efeito de delaminação/esfoliação, amostras de PVA com o composto HSL/AII reduziram o

alongamento, enquanto que aqueles com HSL/AM não sofreram alterações significativas no alongamento quando comparados com o PVA puro.

Quando o pigmento HSL/All foi usado como reforço, a fase do hidroxicloreto de zinco parece não ter influência sobre as propriedades mecânicas dos filmes dos compósitos de PVA, nem na capacidade de delaminação/esfoliação. Tal como observado para o PVA reforçado com nanocristais de celulose bacteriana [93] ou em hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e metóxido [94], quando tanto a matriz polimérica quanto o HSL/corante são de natureza hidrofílica, o que aumenta as interações interfaciais entre os cristais lamelares e a matriz de PVA. Essas interações melhoram o módulo de Young e a resistência à tração e reduzem o alongamento, principalmente até que a concentração da carga chega a 2%. Após este valor, a diminuição das propriedades foi observada.

5.2.9 Resultados Parciais

HSLs foram intercalados com corantes aniônicos alaranjados azo (alaranjado de metila - AM e Alaranjado II - All) e co-intercalada com ânions cloreto hidratado. Os pigmentos HSL/corante foram utilizados como reforço em poli (álcool vinílico) - PVA, onde os filmes coloridos e transparentes foram obtidos por “casting” úmido. Os HSL/corante foram dispersos no polímero e só no caso de HSL/All, o PVA foi intercalado entre as lamelas de HSL. Uma avaliação das propriedades mecânicas dos filmes compósitos de PVA mostrou que os pigmentos coloridos lamelares foram capazes de aumentar as propriedades mecânicas em valores absolutos dos filmes de PVA, apenas com menor teor de água. A melhora mais acentuada foi observada para o compósito PVA:HSL/All com maior concentração de carga, efeito que pode ser atribuído a uma melhor dispersão da carga do HSL/corante e de uma adesão à matriz polihidroxilada de PVA. Como esperado, devido ao efeito plastificante da água, os filmes com maior teor de água, quando comparado com amostras com menor teor de água, reduziram a resistência à tração, o módulo e apresentaram um alongamento até sua ruptura, em relação a valores observados para o PVA puro.

A estratégia adotada para reduzir a densidade de pilares dos corantes aniônicos foi eficiente para produzir HSLs, co-intercalados com ânions cloreto/hidroxila hidratados. O efeito da densidade reduzida dos pilares parece não ter influência na delaminação/esfoliação das cargas inorgânicas na matriz PVA, mas a interação entre as espécies intercaladas com o corante aniônico influencia no processo de interação com o PVA.

6- CONCLUSÕES

Os hidroxissais lamelares intercalados com os corantes aniônicos foram sintetizados por co-precipitação a pH controlado, obtendo-se sucesso na intercalação com todos os corantes aniônicos estudados. Técnicas analíticas variadas como difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TGA/DTA) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram utilizadas e confirmaram as intercalações.

Os pigmentos coloridos obtidos (HSLs intercalados com os corantes aniônicos) foram adicionados ao PVA, em diferentes proporções, utilizando-se o método de “casting” úmido.

Com os valores obtidos por meio da Equação de Scherrer, pode-se afirmar que todos os pigmentos sintetizados, ao serem incorporados ao polímero, mesmo não sendo delaminados/esfoliados, constituem nanocompósitos poliméricos, já que a IUPAC preconiza que nessa classe de materiais, o agente de carga deveria ter dimensões menores que 100 nm e os valores obtidos foram de no máximo 45 nm para o HSL/AM, apresentando todos os outros tamanhos inferiores a este.

Filmes transparentes, homogêneos e coloridos foram, o que demonstra a boa dispersão das cargas no polímero. Os filmes dos nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X (XRD), e logo após submetidos a ensaios de tração. Resultados distintos de propriedades mecânicas foram observados para os diferentes pigmentos, que podem ser atribuídos a capacidade plastificante da

água, diferentes interações entre os pigmentos e o PVA e até pela dispersão da carga em suas diferentes proporções.

Os pigmentos coloridos lamelares foram capazes de aumentar as propriedades mecânicas em relação aos filmes de PVA puro, apenas com menor teor de água (43%). A melhoria mais acentuada foi observada para HSL/AlI com concentração de reforço a 4%, reduzindo o alongamento e aumentando o valor do módulo. Apesar de apresentarem valores absolutos significativamente menores, os compostos a 65% de umidade também registraram ganhos em relação ao PVA puro em mesmas condições, com o composto HSL/TR00 na concentração de 4% houve um ganho de 43,22% no módulo de Young.

Apesar destes diferentes resultados, os compostos de forma geral, mostraram-se interessantes para serem utilizados como cargas em PVA.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor compreensão das propriedades dos nanocompósitos, sugere-se estudos relacionados com as propriedades ópticas, térmicas (ensaios de combustão e propagação de chama), absorção de radiação na região do visível e ultravioleta, ensaios de permeabilidade de gases, além de estudos das suas propriedades elétricas.

8 – REFERÊNCIAS

- 1 - USUKI, A.; KAWASUMI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A.; KURAUCHI, T. & KAMIGAITO, O. - *Journal of Materials Research*, 8, 1174, **1993**.
- 2 - USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T. & KAMIGAITO, O. - *Journal of Materials Research*, 8, 1179, 1993.

- 3 - KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T. & KAMIGAITO, O. - *Journal of Materials Research*, 8, 1185, **1993**.
- 4 - YACAMAN, M.J.; RENDON, L.; ARENAS, J. & PUCHE, M.C.J. - *Science*, 273, 223, **1996**.
- 5 - ZARBIN, A. J. G. - *Química Nova*. 30, 6, 1469, **2007**.
- 6 - MAHMOUDI M.; SIMCHI A.; IMANI M.; STROEVE P.; SOHRABI A. - *Thin Solid Films*, 518, 4281, **2010**.
- 7 - OLIVEIRA, D. M. F.; Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli (álcool vinílico). Tese de doutorado. UEM, **2009**.
- 8 - MARANGONI, R.; Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros. Tese de doutorado, DEP. DE QUÍMICA, UFPR, **2009**.
- 9 - CALLISTER Jr., W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, **2002**.
- 10 - CALLISTER Jr., W. D. Fundamentos de ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, **2006**.
- 11 - QI, L.; CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. - *Nano Letters*, 1, 61, **2001**.
- 12 - MORAIS, P. C.; AZEVEDO, R.B.; RABELO, D; LIMA, E. C. D. - *Chemistry of Materials*, 15, 3, **2003**.

- 13 - ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C.A. - *Chemistry of Materials*, 13, 4649, **2001**.
- 14 - WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. - *Journal of Colloid and Interface Science* – 285, 532, **2005**.
- 15 - LERF, A. - *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 553, **2004**.
- 16 - BRUCE, D. W.; O'HARE, D. - *Inorganic Materials*, **1992**.
- 17 - KRYSZEWSKI, M. - *Synthetic Metals*, 109, 47, **2000**.
- 18 - JULIEN, C. M.; BALKANSKI, - *Materials Science and Engineering B*, 100, 263, **2003**.
- 19 - OKADA, T.; MORITA, T. AGAWA, M. - *Applied Clay Science*, 29, 45, **2005**.
- 20 - LAGALY, G. - *Applied Clay Science*, 18, 205, **2001**.
- 21 - OUVARD, G.; GUYOMARD, D. - *Solid State and Materials Science*, 1, 260, **1996**.
- 22 - ROSENQVIST, J.; AXE, K.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P. - *Colloids and Surface*, 220, 91, **2003**.
- 23 - RADHA A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N. - *Materials Research Bulletin*, 38, 731, **2003**.
- 24 - WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. *Clay surfaces: fundamentals and applications*. Amsterdam: Elsevier, p 553, **2004**.

- 25 - NEWMAN, S. P.; JONES, W. - *Journal of Solid State Chemistry*, 148, 26, **1999**.
- 26 - LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. - *Acta Crystallographica*, B29, 1696, **1973**.
- 27 - RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. - *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 901, **2001**.
- 28 - LEROUX, F. ; BESSE, J.P. - *Chemical Materials*, 13, 3507, **2001**.
- 29 - ZAMMARANO, M.; BELLAYER, S.; GILMAN, J.W.; FRANCESCHI, M.; BEYER, F.L.; HARRIS, R.H.; MERIANI, S. - *Polymer*, 47, 652, **2006**.
- 30 - LI, L.; MA, R.Z.; EBINA, Y.; IYI, N. & SASAKI, T. - *Chemical Materials*, 17, 4386, **2005**.
- 31 - MOUJAHID, E.M.; BESSE, J.P.; LEROUX, F. – *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3324, **2002**.
- 32 - LIAO, C.S.; YE, W.B. - *Electrochimica Acta*, 49, 4993, **2004**.
- 33 - CUNHA,V. R.R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. - *Química nova*, 33. 159, **2010**.
- 34 - ARIZAGA, G.G.C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. - *Solid State Ionics* 178, 1143, **2007**.
- 35 - CURSINO, A. C. T.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F. - *Journal of Colloid and Interface Science* 347, 49, **2010**.

- 36 - MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. - *Journal of Colloid and Interface Science* 330, 303, **2009**.
- 37 - RAMESH, T. N.; RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; - *Solid State Sciences*, 5, 751, **2003**.
- 38 - CURSINO, A. C. T. Compostos lamelares intercalados com anions possuindo função de proteção solar. Ana Cristina Trindade Cursino. Dissertação de mestrado, DEP. DE QUÍMICA, UFPR 2010 UFPR.
- 39 - FORANO, C. – *Clay Surfaces: Fundamentals and applications*, cap. 15, Wypych F. and Satyanarayana, K.G. (ed), Elsevier, Amsterdam, 2004.
- 40 - STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. - *Acta Crystallographica*, 26, 860, **1970**.
- 41 - STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. - *Journal of Solid State Chemistry*, 3, 256, **1971**.
- 42 - XUE, M.; CHITRAKAR, R.; SAKANE, K.; OOI, K.; KOBAYASHI, S.; OHNISHI, M.; DOI, A. - *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 1624, **2004**.
- 43 - NISHIZAWA, H.; YUASA, K. - *Journal of Solid State Chemistry*, 141, 229, **1998**.
- 44 - MARANGONI, R.; BUBNIAK, G. A.; CANTÃO, M. P.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. - *Journal of Colloid and Interface Science*, 240, 245, **2001**.
- 45 - KASAI, A.; FUJIHARA, S. - *Inorganic Chemistry*, 45, 415, **2006**.

- 46 - KAMATH, P. V.; THERESE, G. H. A.; GOPALAKRISHNAN, J. - *Journal of Solid State Chemistry*, 128, 38, **1997**.
- 47 - RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. - *Journal of Power Sources*, 70, 118, **1998**.
- 48 - JOBBAGY, M.; SOLER-ILLIA, G. J. D. A.; REGAZZONI, A. E.; BLESÁ, M. A. - *Chemistry of Materials*, 10, 1632, **1998**.
- 49 - RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; SESHADRI, R. - *Materials Research Bulletin*, 35, 271, **2000**.
- 50 - RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. - *Materials Letters*, 57, 2390, **2003**.
- 51 - NETHRAVATHI, C.; HARICHANDRAN, G.; SHIVAKUMARA, N.; RAVISHANKAR, N.; RAJAMATHI, M. - *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 629, **2005**.
- 52 - MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. – *Inorganic Chemistry*, 32, 1209, **1993**.
- 53 - ROJAS, R. M.; KOVACHEVA, D.; PETROV, K.; - *Chemistry of Materials*, 11, 3263, **1999**.
- 54 - GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. - *Química Nova*, 23, 71, **2000**.
- 55 - Sun, D. - *Journal of Hazardous Materials*, 18, 335, **2010**.
- 56 - Revista eletrônica do Departamento de Química – UFSC. Disponível em www.ufsc.br

- 57 - SOUZA, K. V.; ZAMORA P. P.; ZAWADZK, S. F. - *Química Nova*, 31, 1145, **2008**.
- 58 - HALL, A. J. Dyes and their Application to Textile Fabrics, Isaac Pitman & Sons LTD, **1923**.
- 59 - COLAZZO, G. C.. Síntese e caracterização de nanocristais de TiO₂ via processo hidrotérmico e sua atividade na fotodegradação de um corante da indústria coureira. Dissertação de mestrado. UFSM 2009.
- 60 - OGAWA, T.; YATOME, C.; IDAKA, E. E KAMIYA, H.; *Journal of the Society of Dyers Colourists*, 102, 12, **1986**.
- 61 - KUNZ, A. - *Química Nova*, 25, 78, **2002**.
- 62 - ZAINA N. A. M.; SUHAIMIB M. S.; IDRIS A. - *Biochemical Engineering Journal*, 50, 83, **2010**.
- 63 - ARANHA I. B.; LUCAS E.F. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, 174, **2001**.
- 64 - GUERRINI M. L.; BRANCIFORTI M. C.; BRETAS R. E. S.; OLIVEIRA M. P. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 286, **2006**.
- 65 - MARTEN, F. L. – *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 17, New York ,**1985**.
- 66 - STAMMEN, J.A.; WILLIAMS, S.; KU, D.N.; GULDENBERG, R.E. – *Biomaterials*, 22, 799, **2001**.
- 67 - EL-TANTAWY, F.; ADBEL-KADER, K.M.; KANEKO, F.; SUNG, Y.K. - *European Polymer Journal*, 40, 415, **2004**.

- 68 - LIN, Y.; ZHOU, B.; FERNANDO, K.A.S.; LIU, P.; ALLARD, L.F.; SUN, Y.P. – *Macromolecules*, 36, 719, **2003**.
- 69 - MBHELE, Z.H.; SALEMANE, M.G.; VAN SITTEERT, C.G.C.E.; NEDELJKOVIC, J.M.; DJOKOVIC, V.; LUYT, A.S. - *Chemistry Materials*, 15, 5019, **2003**.
- 70 - CHANG, J.H.; JANG, T.G.; IHN, K.J.; LEE, W.K.; SUR, G.S. - *Journal of Polymer Science*, 90, 320, **2003**.
- 71 - RAM, S.; MANDAL, T.K. - *Chemical Physics*, 303, 121, **2004**.
- 72 - MOULDER, J.F., SOBOL, W.F. & BOMBEN, K.D. – “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Eden Prairie, USA **1995**.
- 73 - XPS International, 754 Leona Lane Mountain View, Ca, 94040, USA. (Spectral Data Processor Software Version 3.2)
- 74 - ALLMANN. R. - *Zeitschrift Fur Kristallographie Kritallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie*, 126, 417, **1968**.
- 75 - MELANOVA, K.; BENES, L.; ZIMA, V.; SVOBODA, J. - *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 51, 97, **2005**.
- 76 - ILLAIK, A.; VUILLERMOZ, C.; COMMEREUC, S.; TAVIOT-GHEHO, C.; VERNEY, V.; LEROUX, F. – *Journal of Physic and Chemistry of Solids*, 69, 1361, **2008**.
- 77- GÉRAUD, E.; BOUHENT, M.M.; DERRICHE, Z.; LEROUX, F.; PREVOT, V.; FORANO C. - *Journal of Physic and Chemistry of Solids*, 68, 818, **2007**.

- 78 - WANG, J.; REN, X.M.; FENG, X.S.; LIU, S.Y.; SUN, D.J. – *Journal of Colloid and Interface Science*, 318, 337, **2008**.
- 79 - ZHANG, P.; QIAN, Q.; SHI, H.; YANG, J.; FROST, R.L. - *Journal of Colloid and Interface Science*, 365, 110, **2012**.
- 80 - RICCIARDI, R.; AURIEMMA, F.; ROSA, C.; LAUPRÊTRE, F. - *Macromolecules*, 37, 1921, **2004**.
- 81 - 34- Holland, B.J. & Hay, J.N. – *Polymer*, **42**, p. 6775 (2001).
- 82 - Uddin, A.J., Fujie, M., Sembo, S. & Gotoh, Y. – *Carboh. Pol.*, **87**, p. 799 (2012).
- 83 - RAMARAJ, B.; NAYAK, S.K.; YOON, K.R. - *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 1671, **2010**.
- 84 - HUANG, S., CEN, X., ZHU, H., YANG, Z., YANG, Y., TJIU, W.W. & LIU, T. - *Materials Chemistry and Physics*, 130, 890, **2011**.
- 85 - COSTANTINO, U.; COLETTI, N.; NOCCHETTI, M.; ALOISI, G.G.; ELISEI, F.; - *Langmuir*, 15, 4454, **1999**.
- 86 - MANDAL, S.; TICHIT, D.; LERNER, D.A.; MARCOTTE, N. - *Langmuir*, 25, 10980, **2009**.
- 87 - BOUHENT, M.M.; DERRICHE, Z.; DENOYEL, R.; PREVOT, V.; C. FORANO - *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1016, **2011**.

- 88 - LIU, L.; PU, M.; YANG, L.; LI, D.; EVANS, D.G.; HE, J. - *Materials Chemistry and Physics*, 106, 422, **2007**.
- 89 - BAUER, C.; JACQUES, P.; KALT, A. - *Chemical Physics Letters*, 307, 397, **1999**.
- 90 - RICCIARDI, R.; AURIEMMA, F.; ROSA, C.; LAUPRÊTRE, F. - *Macromolecules*, 37, 1921, **2004**.
- 91 - LI, B.G.; HU, Y.; ZHANG, R.; CHEN, Z.Y.; FAN, W.C. - *Materials Research Bulletin*, 38, 1567, **2003**.
- 92 - MARANGONI, R.; MIKOWSKI, A.; WYPYCH, F. *Journal of Colloid Interface Science*. 351, 384, **2010**.
- 93 - GEORGE JOHNSY; RAMANA K. V.; BAWA A. S. - *International Journal of Biological Macromolecules*.- 48, 50, **2011**.
- 94 - LI, L.; WANG, Q.; WANG, R. - *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 774, **2005**.

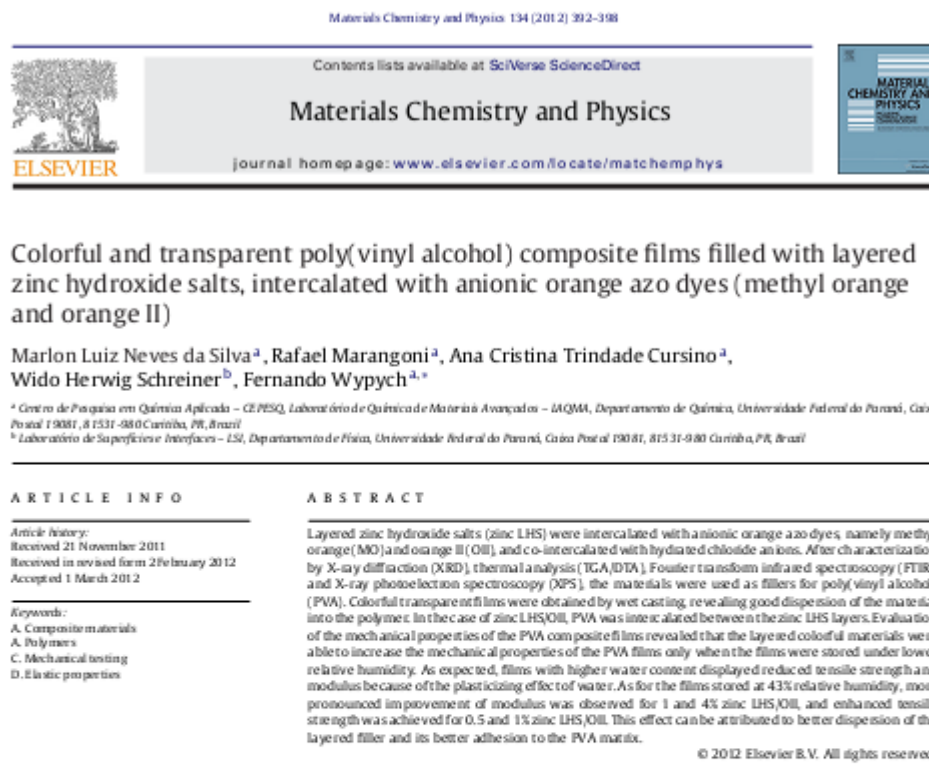
ANEXOS**ANEXO 1 – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS**

Relação de Disciplinas Cursadas:

Código	Disciplina	Conceito
TM 703	Ciência dos Materiais	A
TM 705	Termodinâmica dos Materiais	A
TM 715	Seminários	B
CQ 735	Patentes Marcas e Propriedade Intelectual e Prospecção Tecnológica	A
CQ 736	Tópicos Especiais em Química II – Tratamento de Efluentes	A
TM 736	Prática de Docência em Química Geral Experimental Prof. Dr. Anderson	A

PRODUÇÃO CIENTÍFICA – Publicações:

1 – Artigo publicado



1. Introduction

Synthetic layered double hydroxides (LDH) have recently attracted the attention of the research community because of their potential application as filler in polymer nanocomposites. The main characteristics of these layered reinforcements are their composition, which is based on low-cost, non-toxic, and largely available elements, exceptionally high surface to volume ratio, and very high aspect ratio (length/thickness). Moreover, the chemical characteristics of the LDH surface as well as their anionic exchange capacity can be tailored, so that a variety of anionic species can be intercalated. Furthermore, the crystal layers surface can be grafted with many different molecules, making them compatible with hydrophilic/hydrophobic polymers. Additionally, they can be delaminated/exfoliated in solvents and in polymer melts [1–10]. More recently, layered hydroxide salts (LHS) have also been proposed as fillers for polymer nanocomposites, especially those that can be intercalated with colorful anionic species [11,12].

ABSTRACT

Layered zinc hydroxide salts (zinc LHS) were intercalated with anionic orange azo dyes, namely methyl orange (MO) and orange II (OII), and co-intercalated with hydrazine chloride anions. After characterization by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA/DTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the materials were used as fillers for poly(vinyl alcohol) (PVA). Colorful transparent films were obtained by wet casting, revealing good dispersion of the material into the polymer. In the case of zinc LHS/OII, PVA was intercalated between the zinc LHS layers. Evaluation of the mechanical properties of the PVA composite films revealed that the layered colorful materials were able to increase the mechanical properties of the PVA films only when the films were stored under lower relative humidity. As expected, films with higher water content displayed reduced tensile strength and modulus because of the plasticizing effect of water. As for the films stored at 43% relative humidity, more pronounced improvement of modulus was observed for 1 and 4% zinc LHS/OII, and enhanced tensile strength was achieved for 0.5 and 1% zinc LHS/OII. This effect can be attributed to better dispersion of the layered filler and its better adhesion to the PVA matrix.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +55 41 3361 3473; fax: +55 41 3361 3186.
E-mail address: wypych@ufpr.br (F. Wypych).

2 - Artigo aceito

Compósitos de poli(álcool vinílico) com hidroxissais lamelares de zinco, intercalados com corantes aniônicos azo (Tropaeolina 0 e Tropaeolina 00). Marlon Luiz Neves da Silva, Rafael Marangoni, Aline Hara da Silva, Wido Herwig Schreiner, Fernando Wypych – Polímeros, aceito em junho 2012.